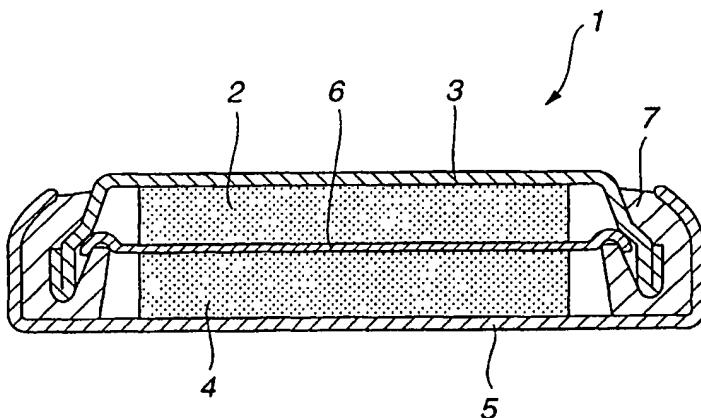




(51) 国際特許分類7 H01M 4/58, 10/40, C01B 25/45	A1	(11) 国際公開番号 WO00/60680
		(43) 国際公開日 2000年10月12日(12.10.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01916		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(22) 国際出願日 2000年3月28日(28.03.00)		添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平11/99408 1999年4月6日(06.04.99) JP 特願平11/274380 1999年9月28日(28.09.99) JP 特願2000/14131 2000年1月19日(19.01.00) JP		
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ソニー株式会社(SONY CORPORATION)[JP/JP] 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo, (JP)		
(72) 発明者 ; および		
(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 山田淳夫(YAMADA, Atsuo)[JP/JP] 李 国華(LI, Guohua)[CN/JP] 東 秀人(AZUMA, Hideto)[JP/JP] 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo, (JP)		
(74) 代理人 小池 晃, 外(KOIKE, Akira et al.) 〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目6番4号 第11森ビル Tokyo, (JP)		

(54) Title: ACTIVE MATERIAL OF POSITIVE PLATE, NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL, METHOD FOR PRODUCING ACTIVE MATERIAL OF POSITIVE MATERIAL

(54) 発明の名称 正極活性物質及び非水電解質二次電池、正極活性物質の製造方法



(57) Abstract

An active material of a positive plate containing particles made of a compound the composition of which is expressed by a general formula  $Li_xM_yPO_4$  (wherein  $0 < x \leq 2$ ,  $0.8 \leq y \leq 1.2$ , and M is an element out of the 3d transition metals) and having a particle size of  $10\mu m$  or less. The active material can be used for a nonaqueous electrolyte secondary cell, and contributes to achieving an excellent cycle characteristic and a high capacity.

(57)要約

一般式  $L_i \cdot M \cdot P_O$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0 \cdot 8 \leq y \leq 1 \cdot 2$  の範囲であり、 $M$  が 3 d 遷移金属を含有する。) で表される化合物を含有し、上記  $L_i \cdot M \cdot P_O$  の粒子径が  $1 \mu m$  以下であるものを含む正極活性物質を非水電解質二次電池に用いることによって、優れたサイクル特性及び高容量を実現することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SEE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SGG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スウェーデン
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルガリア・ファン	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴー
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドバ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ	共和国	TT トリニダッド・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ベトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーロースラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

BEST AVAILABLE COPY

## 明細書

## 正極活物質及び非水電解質二次電池、正極活物質の製造方法

## 技術分野

本発明は、リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な正極活物質、及びこの正極活物質を用いた非水電解質二次電池、この正極活物質の製造方法に関する。

## 背景技術

近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、かつ経済的に使用できる電池として、再充電可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、リチウム二次電池等が知られている。

上記のような二次電池の中でも特に、リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有している。リチウム二次電池は、少なくともリチウマイオンを可逆的に脱挿入可能な活物質を有する正極と負極と、非水電解質とから構成される。

このリチウム二次電池の正極活物質としては、LiCoO<sub>2</sub>やLiNi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等が実用化されている。しかしながら、より経済的で、安定供給が可能であり、且つ安定性、高容量及び良好なサイクル特性を実現する正極活物質が求められている。

現在、リチウム二次電池の正極活物質としてオリビン構造を有する化合物、例えば一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、M が 3 d 遷移金属を含有する。) で表される化合物が有望な材料とされている。

$\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  で表される化合物のうち、例えば  $\text{LiFePO}_4$  をリチウムイオン電池の正極に用いることが、特開平 9-171827 号公報において提案されている。

$\text{LiFePO}_4$  は、理論容量が  $170 \text{ mAh/g}$  と大きく、初期状態において電気化学的に脱ドープ可能な  $\text{Li}$  を  $\text{Fe}$  原子 1 個当たりに 1 個含んでいるので、リチウムイオン電池の正極活物質として有望な材料である。

$\text{LiFePO}_4$  は、従来、合成原料となる  $\text{Fe}$  源として酢酸鉄  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  などの 2 価の鉄の塩を用い、還元環境下にて  $800^\circ\text{C}$  という比較的高温で焼成されることにより合成されていた。

しかし、上述した合成方法により合成された  $\text{LiFePO}_4$  を正極活物質として用いて構成された実際の電池では、 $60 \text{ mAh/g} \sim 70 \text{ mAh/g}$  程度の実容量しか得られていないことが、上記公報において報告されている。その後、Journal of the Electrochemical Society, 144, 1188 (1997) において  $120 \text{ mAh/g}$  程度の実容量が報告されているが、理論容量が  $170 \text{ mAh/g}$  であることを考えると、十分な容量を有しているとはいえない。

また、 $\text{LiFePO}_4$  と  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  とを比較すると、 $\text{LiFePO}_4$  は体積密度が  $3.6 \text{ g/cm}^3$  であり、平均電圧が  $3.4 \text{ V}$  であるのに対し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は、体積密度が  $4.2 \text{ g/cm}^3$  であり、平均電圧が  $3.9 \text{ V}$  であり、 $120 \text{ mAh/g}$  の容量を有している

ことから、 $\text{LiFePO}_4$  は  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  よりも電圧、体積密度とともに 1 割程度小さいことになる。このため、同じ  $120 \text{ mAh/g}$  の容量だと、 $\text{LiFePO}_4$  は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  よりも重量エネルギー密度で 1 割以上、体積エネルギー密度で 2 割以上小さくなってしまう。このため、 $\text{LiFePO}_4$  で  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と同等レベルあるいはそれ以上のエネルギー密度を実現するためには、 $140 \text{ mAh/g}$  あるいはそれ以上の容量が要求されるが、 $\text{LiFePO}_4$  でこのような高容量はこれまで実現されていなかった。

また、 $800^\circ\text{C}$  という比較的高温で焼成されることにより合成された  $\text{LiFePO}_4$  は、結晶化が過剰に進行して、リチウムの拡散が妨げられることがあった。このため、非水電解質二次電池は、十分に高い容量を得ることができなかった。更に、焼成時の温度が高いと、その分エネルギーを消費することになり、また、反応装置等に与える負荷も大きかった。

#### 発明の開示

本発明は、電池に用いられると高容量を実現する正極活物質及びその正極活物質を用いた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

上述の目的を達成するために、本発明に係る正極活物質は、一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、M が 3 d 遷移金属を含有する。) で表される化合物を含有し、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  は、粒子径が  $10 \mu\text{m}$  以下であるものを含むことを特徴とする。

以上のように構成された本発明に係る正極活物質では、粒子径が  $10 \mu m$  以下である  $Li_xM_yPO_4$  を含有する。これにより、正極活物質は、電荷担体である例えばリチウムが正極活物質粒子内において十分に拡散することが可能となる粒度分布を備えたものとなる。

また、本発明に係る正極活物質は、一般式  $Li_x(Fe_xM_{1-x})PO_4$  (ただし、 $x$  が  $0.9 \leq x \leq 1.1$  の範囲であり、 $y$  が  $0 < y \leq 1$  の範囲であり、M が 3 d 遷移金属を含有する。) で表される化合物を含有し、 $Li_x(Fe_xM_{1-x})PO_4$  は、メスバウア分光法により得られるスペクトルにおいて、異性体シフト値が  $0.1 \text{ mm/sec}$  以上、 $0.7 \text{ mm/sec}$  以下の範囲にあるスペクトルの面積強度を A とし、異性体シフト値が  $0.8 \text{ mm/sec}$  以上、 $1.5 \text{ mm/sec}$  以下の範囲にあるスペクトルの面積強度を B とするとき、 $A/B$  は  $0.3$  未満であることを特徴とする。

以上のように構成された本発明に係る正極活物質は、 $A/B$  は  $0.3$  未満であるので、電気化学的に不活性である不純物の存在が少なく、高容量を実現する。

また、本発明に係る非水電解質二次電池は、リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な、一般式  $Li_xM_yPO_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、M が 3 d 遷移金属を含有する。) で表される化合物を含有する正極活物質を有する正極と、リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、 $Li_xM_yPO_4$  は、粒子径が  $10 \mu m$  以下であるものを含むことを特徴とする。

以上のように構成された本発明に係る非水電解質二次電池は、正

極活物質として粒子径が  $10 \mu\text{m}$  以下である  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  を含有する。この正極活物質は、電荷担体であるリチウムが粒子内において十分に拡散することが可能となる粒度分布を備えている。従って、高容量を有する非水電解質二次電池が実現される。

また、本発明に係る非水電解質二次電池は、リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な、一般式  $\text{Li}_x(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})\text{PO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0.9 \leq x \leq 1.1$  の範囲であり、 $y$  が  $0 < y \leq 1$  の範囲であり、 $M$  が 3 d 遷移金属を含有する。) で表される化合物を含有する正極活物質を有する正極と、リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、 $\text{Li}_x(\text{Fe}_x\text{M}_{1-x})\text{PO}_4$  は、メスバウア分光法により得られるスペクトルにおいて、異性体シフト値が  $0.1 \text{ mm/sec}$  以上、 $0.7 \text{ mm/sec}$  以下の範囲にあるスペクトルの面積強度を A とし、異性体シフト値が  $0.8 \text{ mm/sec}$  以上、 $1.5 \text{ mm/sec}$  以下の範囲にあるスペクトルの面積強度を B とするとき、 $A/B$  は  $0.3$  未満であることを特徴とする。

以上のように構成された本発明に係る非水電解質二次電池は、 $A/B$  が  $0.3$  未満であり、電気化学的に不活性である不純物の存在が少ない正極活物質を含有する。これにより、高容量を有する非水電解質二次電池が実現される。

また、本発明は、電池に用いられると高容量を実現する正極活物質の製造方法を提供することを目的とする。

上述の目的を達成するために、本発明に係る正極活物質の製造方法は、一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、 $M$  が 3 d 遷移金属を含有す

る。) で表される化合物の合成原料を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体を焼成して反応させる焼成工程とを有し、焼成工程で、400°C以上、700°C以下の範囲の温度で前駆体を焼成することを特徴とする。

以上のように構成された本発明に係る正極活物質の製造方法では、焼成工程で、400°C以上、700°C以下の範囲の温度で  $Li_xM_yPO_4$  の前駆体を焼成している。これにより、化学反応と結晶化とが均一に進行し、且つ結晶化が過度に進行せず、不純物のない単相の  $Li_xM_yPO_4$  が得られる。また、焼成工程で  $Li_xM_yPO_4$  の前駆体を焼成する温度の違いによって、 $Li_xM_yPO_4$  の粉体特性が劇的に変化する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明を適用した非水電解質二次電池の一構成例を示す断面図である。

図2は、サンプル1～サンプル5で合成された  $LiFePO_4$  の粉末X線回折パターンを示す特性図である。

図3は、サンプル1～サンプル5で合成された  $LiFePO_4$  の焼成温度と電池の充放電容量との関係を示す特性図である。

図4は、サンプル1～サンプル5で合成された  $LiFePO_4$  の焼成温度と体積粒度分布との関係を示す特性図である。

図5は、サンプル1～サンプル5で合成された  $LiFePO_4$  の焼成温度と体積累積径との関係を示す特性図である。

図6は、サンプル1～サンプル5で合成され、粒子径が0.1μ

$m \sim 10 \mu m$  の範囲である  $LiFePO_4$  の焼成温度と体積累積径との関係を示す特性図である。

図 7 は、焼成温度が  $500^{\circ}C$  である  $LiFePO_4$  の粒子形状を表す走査顕微鏡写真である。

図 8 は、焼成温度が  $600^{\circ}C$  である  $LiFePO_4$  の粒子形状を表す走査顕微鏡写真である。

図 9 は、焼成温度が  $700^{\circ}C$  である  $LiFePO_4$  の粒子形状を表す走査顕微鏡写真である。

図 10 は、サンプル 1 ～サンプル 5 で合成された  $LiFePO_4$  の BET 比表面積を示す特性図である。

図 11 は、サンプル 1 、 5 、 6 で合成された  $LiFePO_4$  の粉末 X 線回折パターンを示す特性図である。

図 12 は、サンプル 1 で作製された電池の充放電特性を示す特性図である。

図 13 は、サンプル 1 で作製された電池のサイクル特性を示す特性図である。

図 14 は、サンプル 5 で作製された電池の充放電特性を示す特性図である。

図 15 は、サンプル 6 で作製された電池の充放電特性を示す特性図である。

図 16 は、 $Li(Mn_{0.6}Fe_{0.4})PO_4$  の X 線回折パターンを示す特性図である。

図 17 は、 $Li(Mn_{0.6}Fe_{0.4})PO_4$  を用いて作製された電池の充放電特性を示す図である。

図 18 は、 $600^{\circ}C$  で焼成して得られた  $Li(Mn_{0.6}Fe_{0.4})$

PO<sub>4</sub>の粒度分布を示す図である。

図19は、焼成温度を320°Cとして合成されたサンプル6のLiFePO<sub>4</sub>のメスバウアスペクトル図である。

図20は、焼成温度を400°Cとして合成されたサンプル2のLiFePO<sub>4</sub>のメスバウアスペクトル図である。

図21は、焼成温度を600°Cとして合成されたサンプル1のLiFePO<sub>4</sub>のメスバウアスペクトル図である。

図22は、サンプル6のLiFePO<sub>4</sub>のFe<sup>2+</sup>のメスバウアスペクトル図である。

図23は、サンプル6のLiFePO<sub>4</sub>のFe<sup>3+</sup>のメスバウアスペクトル図である。

図24は、サンプル2のLiFePO<sub>4</sub>のFe<sup>2+</sup>のメスバウアスペクトル図である。

図25は、サンプル2のLiFePO<sub>4</sub>のFe<sup>3+</sup>のメスバウアスペクトル図である。

図26は、サンプル1のLiFePO<sub>4</sub>のFe<sup>2+</sup>のメスバウアスペクトル図である。

図27は、サンプル1のLiFePO<sub>4</sub>のFe<sup>3+</sup>のメスバウアスペクトル図である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について、図面を参照して詳細に説明する。

本発明を適用した非水電解液電池1は、図1に示すように、負極2と、負極2を収容する負極缶3と、正極4と、正極4を収容する

正極缶 5 と、正極 4 と負極 2 との間に配されたセパレータ 6 と、絶縁ガスケット 7 とを備え、負極缶 3 及び正極缶 5 内に非水電解液が充填されてなる。

負極 2 は、負極集電体上に、負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。

負極活物質としては、リチウムをドープ／脱ドープ可能なものを用い、具体的には、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドープされた導電性高分子、層状化合物（炭素材料や金属酸化物など）等を用いる。

負極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の負極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

また、負極 2 としては、負極活物質となる例えば金属リチウム箔を用いても良い。

負極缶 3 は、負極 2 を収容するものであり、また、非水電解液電池 1 の外部負極となる。

正極 4 は、正極集電体上に、正極活物質を含有する正極活物質層が形成されてなる。

正極活物質としては、製造方法は後述するが、オリビン構造を有し、一般式  $Li_xM_yPO_4$ （ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0 < y \leq 1.2$  の範囲であり、M が 3 d 遷移金属を含有する。）で表される化合物を用いる。

$Li_xM_yPO_4$  で表される化合物としては、例えば、 $Li_xFe_yPO_4$ 、 $Li_xMn_yPO_4$ 、 $Li_xCo_yPO_4$ 、 $Li_xNi_yPO_4$ 、 $Li$

$\text{Li}_x\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Fe}, \text{Mn})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Fe}, \text{Co})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Fe}, \text{Ni})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Cu}, \text{Mn})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Cu}, \text{Co})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Cu}, \text{Ni})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Mn}, \text{Ti})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Mn}, \text{Zn})_y\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x(\text{Mn}, \text{Mg})_y\text{PO}_4$ 等（なお、（ ）内の組成比は任意である。）が挙げられる。

この $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ は、粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下であるものを含む。正極活物質が含有する $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ として、粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下である $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を含まない場合には、粒度分布が適切でないため、電荷担体であるリチウムが正極活物質の粒子内において十分に拡散することができない。

また、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ は、 $10\%$ 体積累積径が $1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $10\%$ 体積累積径が $1 \mu\text{m}$ より大きい場合には、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ は、結晶化が過度に進行して巨大粒子なったものが大部分を占めている虞がある。このため、電荷担体であるリチウムが、正極活物質の粒子内において円滑に拡散することができない虞がある。

さらに、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ は、ブルナウアー・エメット・テーラー (BET) 比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。粒子径の大きな正極活物質の場合、表面積が小さくなる。このような状況下で大電流を流す場合、すなわち短時間に大量のリチウムイオンを活物質中に導入する場合、活物質中のリチウムの拡散が外部からのリチウムの供給に追いつかなくなり、見かけ上容量が減少する。従って、大電流下でも十分な容量を確保するためには、比表面積を大きくする、ひいては上述したように粒径を小さくするべく技術的

な施策が必要となってくる。

$Li_xM_yPO_4$  の BET 比表面積を  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上とすることで、活物質中のリチウムの拡散を速やかにし、大電流下でも十分な容量を確保することができる。

また、一般式  $Li_xM_yPO_4$  で表される化合物において、M が 3d 遷移金属として Fe を含有する化合物、即ち一般式  $Li_x(Fe_xM_{1-x})PO_4$  (ただし、 $x$  が  $0.9 \leq x \leq 1.1$  の範囲であり、 $y$  が  $0 < y \leq 1$  の範囲であり、M が 3d 遷移金属を含有する。) で表される化合物としては、メスバウア分光法により得られるスペクトルにおいて、異性体シフト値が  $0.1 \text{ mm/sec}$  以上、 $0.7 \text{ mm/sec}$  以下の範囲にあるスペクトルの面積強度を A とし、異性体シフト値が  $0.8 \text{ mm/sec}$  以上、 $1.5 \text{ mm/sec}$  以下の範囲にあるスペクトルの面積強度を B とするとき、 $A/B$  は 0.3 未満であるものを用いる。

例えば  $Li_x(Fe_xM_{1-x})PO_4$  において、 $x$  が 1 であり、且つ  $y$  が 0 である  $LiFePO_4$  は、メスバウア分光測定により、 $Fe^{2+}$  に相当するメスバウアスペクトルとして、異性体シフト値が約  $1.2 \text{ mm/sec}$  であり、4重極分裂が約  $2.9 \text{ mm/sec}$  であるダブルレットが観察される。また、 $Fe^{2+}$  が酸化されて  $Fe^{3+}$  が  $LiFePO_4$  中に存在する場合、 $Fe^{3+}$  に相当するメスバウアスペクトルとして、異性体シフト値が  $0.1 \text{ mm/sec}$  以上、 $0.7 \text{ mm/sec}$  以下の範囲にあるダブルレットが観察される。

$LiFePO_4$  は、初期充電の過程において Li が抜けると同時に、 $Fe^{2+}$  が  $Fe^{3+}$  に酸化される。初期充電する前の状態で  $LiFePO_4$  中に  $Fe^{3+}$  が含有されていると、電池反応に寄与する電子数が減

少するので、結果としてリチウムイオン二次電池における充電容量の低下を招くことになる。

リチウムイオン二次電池は、負極にカーボン等のLiを含まない材料を使用しているため、初期の充電容量がその後の電池容量を決定する。また、リチウムイオン二次電池は、負極にLiを含む材料を使用した場合であっても、Fe<sup>3+</sup>を含む相が電気化学的に不活性であると、この不活性相の存在により電池容量が低下する虞がある。このため、初期充電する前の状態において、LiFePO<sub>4</sub>中に存在するFe<sup>3+</sup>はできるだけ少ないことが好ましい。

上述した面積強度AはLiFePO<sub>4</sub>中に存在するFe<sup>3+</sup>の存在量に、面積強度BはLiFePO<sub>4</sub>中に存在するFe<sup>2+</sup>の存在量に比例する。従って、A/Bが0.3未満であるLiFePO<sub>4</sub>は、Fe<sup>3+</sup>の存在量が少なく、このLiFePO<sub>4</sub>を正極活性物質として含有する非水電解質二次電池は、高容量が実現される。

正極集電体としては、例えばアルミニウム箔等が用いられる。

正極活性物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液電池の正極活性物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

正極缶5は、正極4を収容するものであり、また、非水電解液電池1の外部正極となる。

セパレータ6は、正極4と、負極2とを離間させるものであり、この種の非水電解液電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータの厚みはできるだけ薄いことが必要

である。具体的には、セパレータの厚みは例えば $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

絶縁ガスケット7は、負極缶3に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガスケット7は、負極缶3及び正極缶5内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液を用いる。

非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチルラクトン、スルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル1, 3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することができる。これらのリチウム塩の中でも、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ を使用することが好ましい。

上述した $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を正極活物質として用いた非水電解液電池

1は、例えば以下のようにして作製される。

負極2としては、まず、負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより負極2が作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。また、負極活物質となる金属リチウムをそのまま負極2として用いることもできる。

正極4としては、まず、正極活物質となる $Li_xM_yPO_4$ と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を集電体上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより正極4が作製される。正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

そして、負極2を負極缶3に収容し、正極4を正極缶5に収容し、負極2と正極4との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ6を配する。負極缶3及び正極缶5内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケット7を介して負極缶3と正極缶5とをかしめて固定することにより、非水電解液電池1が完成する。

ところで、本発明を適用した正極活物質の製造方法では、オリビン構造を有し、一般式 $Li_xM_yPO_4$ （ただし、 $x$ が $0.9 \leq x \leq 1.1$ の範囲であり、 $y$ が $0 < y \leq 1$ の範囲であり、Mが3d遷移金属を含有する。）で表される化合物、例えば $LiFePO_4$ を以下に示

すようにして合成する。

まず、合成原料として例えば酢酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) と、リン酸水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを所定比で混合して前駆体とする。ここで、合成原料の混合は十分に行う。合成原料を十分に混合することで、各原料が均一に混ざり合い、接触点が増えるため、従来よりも低い温度で  $\text{LiFePO}_4$  を合成することが可能になる。

次に、この前駆体を窒素等の不活性ガス雰囲気中、所定の温度で焼成することにより、 $\text{LiFePO}_4$  が合成される。

従来、 $\text{LiFePO}_4$  は例えば  $800^\circ\text{C}$  という比較的高温で焼成されていた。焼成時の温度が高いと、その分エネルギーを消費することになり、また、反応装置等に与える負荷も大きかった。

そこで、合成原料を十分に混合して前駆体とし、窒素気流中で焼成を行うことにより、例えば  $300^\circ\text{C}$  という、従来の  $800^\circ\text{C}$  に比べてはるかに低い温度で  $\text{LiFePO}_4$  を合成することが可能となつた。つまり、従来に比べてより広い温度範囲で  $\text{LiFePO}_4$  を合成することが可能となり、前駆体を焼成する温度（以下、焼成温度と称する。）の選択の幅が広がった。本発明者は、前駆体を焼成する焼成温度と、 $\text{LiFePO}_4$  を活物質として用いた電池の容量との関係に着目し、最適な  $\text{LiFePO}_4$  の焼成温度について検討した。

その結果、 $\text{LiFePO}_4$  の焼成温度は、具体的には  $400^\circ\text{C}$  以上、 $700^\circ\text{C}$  以下の範囲とする。又、 $\text{LiFePO}_4$  の焼成温度は  $400^\circ\text{C}$  以上、 $600^\circ\text{C}$  以下の範囲であることが好ましい。

$\text{LiFePO}_4$  の焼成温度が  $400^\circ\text{C}$  よりも低いと、不純物である 3 値の鉄化合物等、即ち  $\text{Fe}^{3+}$  を含む相が存在し、均一な  $\text{LiFe}$

$\text{PO}_4$ を得ることができない。また、 $\text{LiFePO}_4$ の焼成温度が700°Cよりも高いと、結晶化が過剰に進行してしまい、不純物の析出が抑えられない虞がある。

なお、上述した正極活物質の製造方法において、前駆体を焼成する前に、前駆体中に対して脱空気処理を施して、前駆体中に含有される空気を除去することが好ましい。

前駆体中に空気が残存していると、 $\text{LiFePO}_4$ の焼成時に、2価の鉄化合物である酢酸鉄中の $\text{Fe}^{2+}$ が、当該空気中の酸素によつて酸化されて $\text{Fe}^{3+}$ となってしまう。その結果、不純物である3価の鉄化合物が生成物の $\text{LiFePO}_4$ 中に混入してしまう。脱空気処理により、前駆体中に含まれる空気を除去することで、酢酸鉄中の $\text{Fe}^{2+}$ の酸化を防ぐことができる。その結果、3価の鉄化合物が生成物の $\text{LiFePO}_4$ 中に混入せず、単相の $\text{LiFePO}_4$ を得ることができる。

また、 $\text{LiFePO}_4$ の合成原料としては、上述した化合物以外にも、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、リン酸リチウム、リン酸第一鉄、酸化第一鉄等、種々の原料を用いることができるが、400°C以上、700°C以下という比較的低温で焼成するためには、反応性の高い原料を用いることが好ましい。

上述のようにして作製された非水電解液二次電池1は、正極活物質として $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を含有する。

この正極活物質は、粒子径が10μm以下である $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を含むので、電荷担体であるリチウムの拡散が十分に起こるために適した粒度分布を有するものとなる。従って、非水電解液二次電池1としては、リチウムのドープ/脱ドープが良好に行われるので、優

れたサイクル特性及び高容量を有するものとなる。

また、この正極活物質は、10%体積累積径が1μm以下である $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を含むことにより、電荷担体であるリチウムの拡散がより円滑に起こるために適した粒度分布を有するものとなる。従って、非水電解液二次電池1としては、リチウムのドープ／脱ドープがより良好に行われるので、より優れたサイクル特性及び高容量を有するものとなる。

上述したような正極活物質の製造方法では、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ で表される化合物として、例えば $\text{LiFePO}_4$ の合成原料を混合して前駆体とし、この前駆体を400°C以上、700°C以下の範囲である温度で焼成するので、化学反応と結晶化とが均一に進行し、且つ結晶化が過度に進行しない。これにより、正極活物質としては、不純物が無く、単相の $\text{LiFePO}_4$ が得られる。従って、この正極活物質は、従来の非水電解質二次電池の120mA h/gを上回る高容量を実現することができる。

また、 $\text{LiFePO}_4$ の焼成温度を400°C以上、600°C以下の範囲とすることにより、 $\text{LiFePO}_4$ 理論容量である170mA h/gに迫る高い実容量を実現することができる。

なお、本発明に係る正極活物質は、上述したような $\text{LiFePO}_4$ に限らず、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ で表される化合物にも適用される。

さらに、本発明に係る非水電解質二次電池の構成も、上述したような構成に限定されず、非水電解質として、固体電解質や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いた場合にも適用可能である。

また、本発明に係る非水電解質二次電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることなく、

また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

また、正極活物質の製造方法において、 $\text{LiFePO}_4$ の合成原料となる化合物の粉末を混合して焼成する固相反応による方法を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、固相反応又は固相反応以外の種々の化学合成法を適用して一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ で表される化合物を合成することができる。

以下、本発明を適用した具体的な実施例及び比較例について、実験結果に基づいて説明する。

#### <実験 1>

実験 1 では、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ で表される化合物を正極活物質として作製し、この正極活物質を用いた非水電解液二次電池をテストセルとして作製し、種々の特性を評価した。

先ず、正極活物質の粒度分布の相違による非水電解液二次電池の特性の違いを評価するため、焼成温度を変えて正極活物質を合成した。次に、これを用いてテストセルを作製した。

#### サンプル 1

まず、正極活物質として $\text{LiFePO}_4$ を、焼成温度を $600^{\circ}\text{C}$ として合成した。

$\text{LiFePO}_4$ を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) を予め十分に粉碎した。次に、酢酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) と、リン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が 2 : 2 : 1 になるように十分に混合して前駆体とした。

次に、窒素雰囲気下、前駆体を $300^{\circ}\text{C}$ で 12 時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、前駆体を $600^{\circ}\text{C}$ で 24 時間焼成すること

により  $\text{LiFePO}_4$  を合成した。

そして、上述のようにして得られた  $\text{LiFePO}_4$  を正極活物質として用いて電池を作製した。

まず、正極活物質として乾燥した  $\text{LiFePO}_4$  を 70 重量% と、導電剤としてアセチレンブラックを 25 重量% と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 5 重量% とを、溶媒としてジメチルホルムアミド中に均一に混合してペースト状の正極合剤を調製した。なお、ポリフッ化ビニリデンには、アルドリッヂ社製の #1300 を用いた。

次に、この正極合剤を集電体となるアルミニウムメッシュ上に塗布し、乾燥アルゴン雰囲気下、100°C で 1 時間乾燥して正極活物質層を形成した。

そして、正極活物質層が形成されたアルミニウムメッシュを、直徑 15 mm の円板状に打ち抜くことによりペレット状の正極とした。なお、この正極 1 個には、60 mg の活物質が担持されている。

次に、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。

次に、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等量混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を 1 mol/l の濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、2025 型のコイン型テストセルを作製した。

サンプル 2

焼成温度を400°Cとしたこと以外は、サンプル1と同様にして正極活物質を合成し、この正極活物質を用いて、テストセルを作製した。

#### サンプル3

焼成温度を500°Cとしたこと以外は、サンプル1と同様にして正極活物質を合成し、この正極活物質を用いて、テストセルを作製した。

#### サンプル4

焼成温度を700°Cとしたこと以外は、サンプル1と同様にして正極活物質を合成し、この正極活物質を用いて、テストセルを作製した。

#### サンプル5

焼成温度を800°Cとしたこと以外は、サンプル1と同様にして正極活物質を合成し、この正極活物質を用いて、テストセルを作製した。

次に、上述したような方法により合成された正極活物質であるLiFePO<sub>4</sub>について、粉末X線回折パターンを測定した。粉末X線回折の測定条件をつぎに示す。

使用装置：リガクRINT2500回転対陰極

X線：CuK $\alpha$ ， 40kV， 100mA

ゴニオメータ：縦型標準、半径185mm

カウンタモノクロメータ：使用

フィルタ：使用しない

スリット幅：

ダイバージェントスリット (DS) = 1°

レシービングスリット (R S) = 1°

スキャッタリングスリット (S S) = 0. 15 mm

計数装置：シンチレーションカウンタ

測定法：反射法、連続スキャン

走査範囲：2θ = 10° ~ 80°

スキャンスピード：4° / 分

サンプル1～サンプル5で合成されたLiFePO<sub>4</sub>の粉末X線回折パターンを図2に示す。図2から、サンプル1～サンプル5で合成されたLiFePO<sub>4</sub>では、生成物中にLiFePO<sub>4</sub>以外の不純物の存在は確認されず、いずれも単相のLiFePO<sub>4</sub>が得られていることがわかる。

次に、サンプル1～サンプル5で作製されたテストセルについて、充放電試験を行った。まず、各テストセルに対して定電流充電を行い、電池電圧が4.5 Vになった時点で、定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を4.5 Vに保ったまま充電を行った。そして、電流が0.01 mA/cm<sup>2</sup>以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が2.0 Vまで低下した時点で放電を終了させた。なお、充電時、放電時ともに常温(23°C)で行い、このときの電流密度は0.12 mA/cm<sup>2</sup>とした。

充放電試験の結果として、サンプル1～サンプル5で合成されたLiFePO<sub>4</sub>の焼成温度と、電池の充放電容量との関係を図3に示す。図3より、非水電解液二次電池は、正極活性物質であるLiFePO<sub>4</sub>を400°C以上、700°C以下の範囲で焼成することで、高容量を備えるものとなることがわかった。また、非水電解液二次電池は、前駆体の焼成温度が400°C以上、600°C以下である場合

には、非常に高い容量を備えたものとなることがわかった。

次に、サンプル 1 ～ サンプル 5 で合成された正極活物質について、体積粒度分布測定を行った。体積粒度分布の測定装置としては、マイクロトラック粒度分析計 LA-920（堀場製作所社製）を使用した。この測定装置を用い、レーザ光の散乱を測定することで、体積粒度分布を測定した。体積粒度分布の測定結果を図 4 に示す。

図 4 からわかるように、焼成温度が 600°C より大きい場合には、粒子径が 10 μm より大きい LiFePO<sub>4</sub> の体積分布は、分布の中心を大粒子側にシフトしつつ増大している。また、粒子径が 10 μm 以下である LiFePO<sub>4</sub> の体積分布は、顕著に減少している。

一方、焼成温度が 600°C 以下である場合には、粒子径が 10 μm 以下である LiFePO<sub>4</sub> の体積分布は、分布の中心を小粒子側にシフトしつつ増大している。

図 4 に示す体積粒度分布の結果、及び図 3 に示す焼成温度と電池の充放電容量との関係の結果より、電池の容量に寄与しているのは、10 μm 以下の LiFePO<sub>4</sub> 粒子であることがわかった。

これより、非水電解液二次電池は、正極活物質として粒子径が 10 μm 以下である LiFePO<sub>4</sub> を含有することにより、非常に高い容量を有するものとなることがわかった。

ここで、体積粒度分布測定の結果から、LiFePO<sub>4</sub> の焼成温度と体積累積径との関係を図 5 に示す。図 5 から、LiFePO<sub>4</sub> の粒子径と、LiFePO<sub>4</sub> の焼成温度との間に明確な相関関係があることが読みとれる。そこで、図 5 において、粒子径が 0.1 ～ 10 μm の範囲を拡大して表したものを、図 6 に示す。

図 6 からわかるように、LiFePO<sub>4</sub> の焼成温度が 600°C 以下

である場合には、粒子径が  $1 \mu m$  以下である  $LiFePO_4$  が、 10 %以上を占めていることが判る。一方、  $LiFePO_4$  の焼成温度が  $600^\circ C$  より大きい場合には、  $LiFePO_4$  の粒子径が  $1 \mu m$  以下である  $LiFePO_4$  は、 10 %未満である。

図 6 に示す  $LiFePO_4$  の焼成温度と体積累積径（粒子径が  $0.1 \sim 10 \mu m$  の範囲）との関係の結果、及び図 3 に示す焼成温度と電池の充放電容量との関係の結果より、非水電解液二次電池は、正極活物質として 10 %体積累積径が  $1 \mu m$  以下である  $LiFePO_4$  を含有することが好ましく、これにより、  $LiFePO_4$  理論容量に迫る高い実容量を有するものとなることがわかった。

また、  $LiFePO_4$  の焼成温度が  $500^\circ C$ 、  $600^\circ C$ 、  $700^\circ C$  であるサンプル 3、サンプル 1、サンプル 4 の正極活物質に対して、走査顕微鏡による観察を行った。各々の走査顕微鏡写真を図 7、図 8、図 9 に示す。これらの図 7、図 8、図 9 からわかるように、  $LiFePO_4$  は、焼成温度の上昇に伴って特異的に成長し、巨大粒子となることが明らかである。これは、図 5 に示した体積粒度分布の結果とも良く対応している。これより、  $LiFePO_4$  は、焼成温度が高くなるにつれて結晶化が進行することがわかった。

また、サンプル 1 ～サンプル 5 で合成された  $LiFePO_4$  について、 BET 比表面積を測定した。 BET 比表面積の測定結果を図 10 に示す。なお、図 10 ででは、サンプル 1 ～サンプル 5 以外にも焼成温度をさらに細かく変化させた  $LiFePO_4$  についても測定を行い、併記している。

図 10 より、  $LiFePO_4$  の焼成温度が高くなるにつれ、 BET 比表面積は単調に変化しており、その変化幅も  $20 m^2/g$  以上から

0.5 m<sup>2</sup> / g 以下までと非常に大きいことがわかる。

そして、図10と、LiFePO<sub>4</sub>の焼成温度と放電容量との関係を示した図3とを比較すると、正極活物質であるLiFePO<sub>4</sub>の BET比表面積が0.5 m<sup>2</sup> / g 以上、より好ましくは2 m<sup>2</sup> / g 以上のときに、LiFePO<sub>4</sub>の理論容量に迫る高い実容量を有していることがわかる。

次に、正極活物質の最適な焼成温度を検討するために、従来より低い焼成温度で正極活物質を合成し、これを用いてテストセルをサンプル6として作製した。

#### サンプル6

焼成温度を320°Cとしたこと以外は、サンプル1と同様にしてLiFePO<sub>4</sub>を合成し、得られたLiFePO<sub>4</sub>を正極活物質として用いて、テストセルを作製した。

このサンプル6で合成された正極活物質、及びサンプル1、5で合成された正極活物質であるLiFePO<sub>4</sub>について、まず、粉末X線回折パターンを測定した。この測定結果を図11に示す。図11より、サンプル1、5、6で合成されたLiFePO<sub>4</sub>では、生成物中にLiFePO<sub>4</sub>以外の不純物の存在は確認されず、何れも単相のLiFePO<sub>4</sub>が得られていることがわかる。

次に、サンプル1、5、6において作製されたテストセルについて、充放電試験を行った。

サンプル1の電池の充放電特性を図12に示す。図12より、前駆体を600°Cで焼成したLiFePO<sub>4</sub>を正極活物質として用いたサンプル1の電池では、3.4V付近に平坦な電位を有していることがわかる。また、この電池では、163 mAh / g という可逆充

放電容量を発生している。この $163 \text{ mA h/g}$ という値は、 $\text{LiFePO}_4$ 理論容量である $170 \text{ mA h/g}$ に迫るものである。

サンプル1の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図13に示す。図13から、充放電容量のサイクル劣化は0.1% / サイクルと極めて少なく、安定した電池特性が得られていることがわかる。

一方、サンプル5の電池では、図14に示すように、得られる充放電容量はごく小さいことがわかる。これは、 $\text{LiFePO}_4$ の焼成温度が $800^\circ\text{C}$ と高いため、結晶化が過剰に進行してしまい、 $\text{LiFePO}_4$ 粒子内のリチウムの拡散が十分に起こらないためと考えられる。

また、サンプル6の電池では、図15に示すように、十分な充放電容量が得られないことがわかる。これは、焼成温度が $320^\circ\text{C}$ と低い場合、不純物である3価の鉄化合物等、即ち $\text{Fe}^{3+}$ を含む相が $\text{LiFePO}_4$ 中に存在してしまうためと考えられる。

上述の結果より、正極活物質として $\text{LiFePO}_4$ は、焼成温度を $400^\circ\text{C}$ 以上、 $700^\circ\text{C}$ 以下の範囲とすることにより、高容量を実現し得ることがわかった。

また、 $400^\circ\text{C}$ 以上、 $600^\circ\text{C}$ 以下の範囲で $\text{LiFePO}_4$ を焼成することで、従来の非水電解液二次電池の $120 \text{ mA h/g}$ を上回る高い実容量が実現されることがわかった。

さらに、 $\text{MnCO}_3$ を原料に加え、同様の方法により焼成することで $\text{Li}(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{PO}_4$ を作製した。図16に得られた $\text{Li}(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{PO}_4$ のX線回折図を示す。図16から、 $\text{Li}(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{PO}_4$ は不純物を含まず単相のオリビン構造とな

っていることがわかる。

また、600°Cで焼成して得られたLi<sub>(Mn<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>)PO<sub>4</sub></sub>を用いて同様に作製された電池の充放電特性を図17に示す。図17から、150mA h/gという高容量が得られているだけでなく、新たに4V付近での容量が観察されており、これによりエネルギー密度を向上させることが出来る。

また、600°Cで焼成して得られたLi<sub>(Mn<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>)PO<sub>4</sub></sub>の粒度分布測定結果を図18に示す。図18から、Li<sub>(Mn<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>)PO<sub>4</sub></sub>は粒径が10μm以下のものを含み、10%体積累積粒径も1μm以下の範囲に入っていることがわかる。

#### <実験2>

実験2では、上述した実験1で作製した正極活物質のうち、メスバウア効果の観測されるFeを含有し、焼成温度が320°Cであるサンプル6、焼成温度が400°Cであるサンプル2、焼成温度が600°Cであるサンプル1のLiFePO<sub>4</sub>に対して、メスバウア分光法を用いてメスバウアスペクトルを測定した。

メスバウアスペクトルを測定する際には、厚みが0.5mmであり、直径が15mmであるホールを有する鉛板のホール部に、試料としてLiFePO<sub>4</sub>を50mg詰め、このホール部の両側をテープでシールしたものに対し、γ線として1.85GeVの<sup>57</sup>Coを照射した。

メスバウア分光測定により得られたサンプル6のLiFePO<sub>4</sub>のスペクトル測定結果を図19に、サンプル2のLiFePO<sub>4</sub>のスペクトル測定結果を図20に、サンプル1のLiFePO<sub>4</sub>のスペクトル測定結果を図21に示す。

また、図19に示すサンプル6のLiFePO<sub>4</sub>のメスバウアスペクトルをフィットさせて得られたFe<sup>2+</sup>のスペクトルを図22に、Fe<sup>3+</sup>のスペクトルを図23に示す。

更に、図20に示すサンプル2のLiFePO<sub>4</sub>のメスバウアスペクトルをフィットさせて得られたFe<sup>2+</sup>のスペクトルを図24に、Fe<sup>3+</sup>のスペクトルを図25に示す。

更にまた、図21に示すサンプル1のLiFePO<sub>4</sub>のメスバウアスペクトルをフィットさせて得られたFe<sup>2+</sup>のスペクトルを図26に、Fe<sup>3+</sup>のスペクトルを図27に示す。

LiFePO<sub>4</sub>本来のスペクトルは、図22、図24、図26に示すように、Fe<sup>2+</sup>に相当する異性体シフトが約1.2 mm/secであり、4重極分裂が約2.9 mm/secであるダブレットである。

これに対して、焼成温度が320°Cであるサンプル6のLiFePO<sub>4</sub>は、図23に示すように、Fe<sup>3+</sup>に相当する異性体シフトが約0.4 mm/secであり、4重極分裂が約0.8 mm/secであるブロードなダブレットが観察された。

ここで、Fe<sup>3+</sup>に相当するダブルトの面積強度、即ち異性体シフト値が0.1 mm/sec以上、0.7 mm/sec以下の範囲にあるスペクトルの面積強度をAとし、Fe<sup>2+</sup>に相当するダブルトの面積強度、即ち異性体シフト値が0.8 mm/sec以上、1.5 mm/sec以下の範囲にあるスペクトルの面積強度をBとするとき、A/Bを表1に示す。

(以下余白)

表 1

焼成温度		A／B
320°C	サンプル6	0.77
400°C	サンプル2	0.34
600°C	サンプル1	0.15

実験 1において、サンプル 1、2 及び 6 に対して X 線回折を行つたときには、図 2 に示すように、 $\text{Fe}^{3+}$ を含む相、例えば 3 値の鉄化合物のスペクトルは検出されなかつた。しかし、サンプル 1、2 及び 6 に対してメスバウア分光測定を上述のようにして行うと、 $\text{Fe}^{3+}$ を含む相が存在することが確認された。これは、X 線回折が結晶の長距離の干渉によってはじめて起こるにに対し、メスバウア分光は原子核近傍の情報を直接検出することによる。

表 1 より、焼成温度が 320°C と低温であるサンプル 6 には、長距離秩序を持たない $\text{Fe}^{3+}$ を含む相が、比較的多く存在することがわかつた。

また、表 1 より、A／B は  $\text{LiFePO}_4$  の焼成温度に依存しており、焼成温度が低いほど、 $\text{LiFePO}_4$  に含有されている $\text{Fe}^{3+}$ は多いことがわかつた。

ここで、表 1 に示す A／B と、 $\text{LiFePO}_4$  の焼成温度と放電容量との関係を示した図 3 とを比較すると、A／B が小さい程、即ち、 $\text{LiFePO}_4$  中に $\text{Fe}^{3+}$ を含む 3 値の鉄化合物等の存在量が少ない程、リチウムイオン二次電池は高容量を示すことがわかつた。また、 $\text{LiFePO}_4$  は、焼成温度が 400°C 以上として合成されると A／

Bが0.3未満となり、高容量を実現することがわかった。

従って、リチウムイオン二次電池は、A/Bが0.3であるLiFePO<sub>4</sub>を正極活物質として用いることで、高容量が実現されることがわかった。

### 産業上の利用可能性

以上の説明からも明らかなように、本発明に係る正極活物質は、一般式Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>（ただし、xが0<x≤2の範囲であり、yが0.8≤y≤1.2の範囲であり、Mが3d遷移金属を含有する。）で表される化合物を含有し、Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>は、粒子径が10μm以下であるものを含み、さらに BET比表面積が0.5m<sup>2</sup>/g以上とされている。これにより、この正極活物質は、非水電解質二次電池に用いられると、優れたサイクル特性及び高容量を実現する。

また、本発明に係る正極活物質は、一般式Li<sub>x</sub>(Fe<sub>y</sub>M<sub>1-y</sub>)PO<sub>4</sub>（ただし、xが0.9≤x≤1.1の範囲であり、yが0<y≤1の範囲であり、Mが3d遷移金属を含有する。）で表される化合物を含有し、Li<sub>x</sub>(Fe<sub>y</sub>M<sub>1-y</sub>)PO<sub>4</sub>は、メスバウア分光法により得られるスペクトルの面積強度Aに対するBの比、A/Bは0.3未満とされている。これにより、この正極活物質は、非水電解質二次電池に用いられると、優れた高容量を実現する。

また、本発明に係る非水電解質二次電池では、焼成温度及び粒子形状を規定することにより得られたLiFePO<sub>4</sub>を正極活物質として用いることで、大容量を有し、サイクル特性に優れたものとなる。

また、本発明に係る非水電解質二次電池では、A/Bは0.3未

満とされた  $\text{LiFePO}_4$  を正極活物質として用いることで、大容量を有したものとなる。

また、本発明に係る正極活物質の製造方法では、不純物のなく、単相の  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  が得られるので、従来の非水電解質二次電池の  $120 \text{ mAh/g}$  を上回る高容量を実現することが可能である。

## 請求の範囲

1. 一般式  $Li_xM_yPO_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、M が 3 d 遷移金属を含有する。) で表される化合物を含有し、

上記  $Li_xM_yPO_4$  は、粒子径が  $10 \mu m$  以下であるものを含むことを特徴とする正極活物質。

2. 上記  $Li_xM_yPO_4$  は、10 % 体積累積径が  $1 \mu m$  以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の正極活物質。

3. 上記  $Li_xM_yPO_4$  は、ブルナウアー・エメント・テーラー比表面積が  $0.5 m^2/g$  以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の正極活物質。

4. 上記  $Li_xM_yPO_4$  は、 $LiFePO_4$  であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の正極活物質。

5. 一般式  $Li_x(F_{e,y}M_{1-y})PO_4$  (ただし、 $x$  が  $0.9 \leq x \leq 1.1$  の範囲であり、 $y$  が  $0 < y \leq 1$  の範囲であり、M が 3 d 遷移金属を含有する。) で表される化合物を含有し、

上記  $Li_x(F_{e,y}M_{1-y})PO_4$  は、メスバウア分光法により得られるスペクトルにおいて、異性体シフト値が  $0.1 mm/sec$  以上、 $0.7 mm/sec$  以下の範囲にあるスペクトルの面積強度を A とし、異性体シフト値が  $0.8 mm/sec$  以上、 $1.5 mm/sec$  以下の範囲にあるスペクトルの面積強度を B とするとき、A/B は  $0.3$  未満であることを特徴とする正極活物質。

6.  $Li_x(F_{e,y}M_{1-y})PO_4$  は、 $LiFePO_4$  であることを特徴とする請求の範囲第5項記載の正極活物質。

7. リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な、一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、 $M$  が 3 d 遷移金属を含有する。) で表される化合物を含有する正極活物質を有する正極と、リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、

上記  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  は、粒子径が  $10 \mu\text{m}$  以下であるものを含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

8. 上記  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  は、10% 体積累積径が  $1 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求の範囲第 7 項記載の非水電解質二次電池。

9. 上記  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  は、ブルナウアー・エメット・テーラー比表面積が  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であることを特徴とする請求の範囲第 7 項記載の非水電解質二次電池。

10. 上記  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  は、 $\text{LiFePO}_4$  であることを特徴とする請求の範囲第 7 項記載の非水電解質二次電池。

11. リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な、一般式  $\text{Li}_x(\text{Fe}_y\text{M}_{1-y})\text{PO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0.9 \leq x \leq 1.1$  の範囲であり、 $y$  が  $0 < y \leq 1$  の範囲であり、 $M$  が 3 d 遷移金属を含有する。) で表される化合物を含有する正極活物質を有する正極と、リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な負極活物質を有する負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、

上記  $\text{Li}_x(\text{Fe}_y\text{M}_{1-y})\text{PO}_4$  は、メスバウア分光法により得られるスペクトルにおいて、異性体シフト値が  $0.1 \text{ mm/sec}$  以上、 $0.7 \text{ mm/sec}$  以下の範囲にあるスペクトルの面積強度を  $A$  とし、異性体シフト値が  $0.8 \text{ mm/sec}$  以上、 $1.5 \text{ mm/sec}$

s e c 以下の範囲にあるスペクトルの面積強度を B とするとき、A / B は 0.3 未満であることを特徴とする非水電解質二次電池。

12. 上記  $Li_x(Fe_yM_{1-y})PO_4$  は、  $LiFePO_4$  であることを特徴とする請求の範囲第 11 項記載の非水電解質二次電池。

13. 一般式  $Li_xM_yPO_4$  (ただし、x が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、y が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、M が 3d 遷移金属を含有する。) で表される化合物の合成原料を混合して前駆体とする混合工程と、

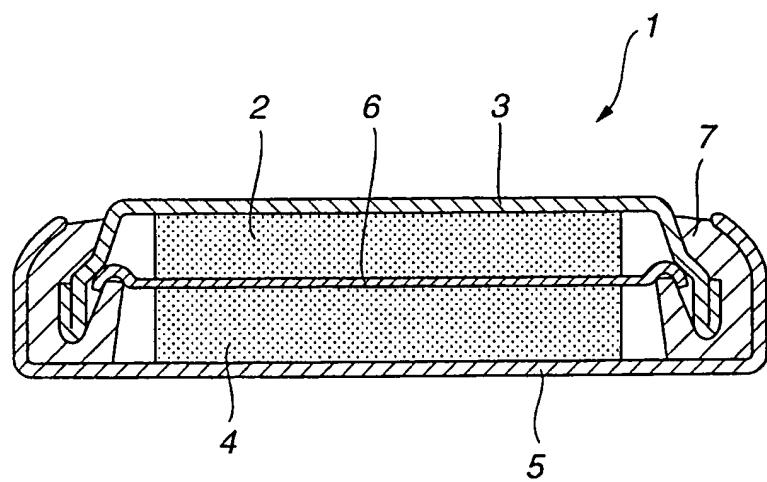
上記混合工程で得られた上記前駆体を焼成して反応させる焼成工程とを有し、

上記焼成工程で、400°C 以上、700°C 以下の範囲の温度で上記前駆体を焼成することを特徴とする正極活物質の製造方法。

14. 上記焼成工程で、400°C 以上、600°C 以下の範囲の温度で上記前駆体を焼成することを特徴とする請求の範囲第 13 項記載の正極活物質の製造方法。

15. 上記  $Li_xM_yPO_4$  は、  $LiFePO_4$  であることを特徴とする請求の範囲第 13 項記載の正極活物質の製造方法。

1/27

**FIG.1**

2/27

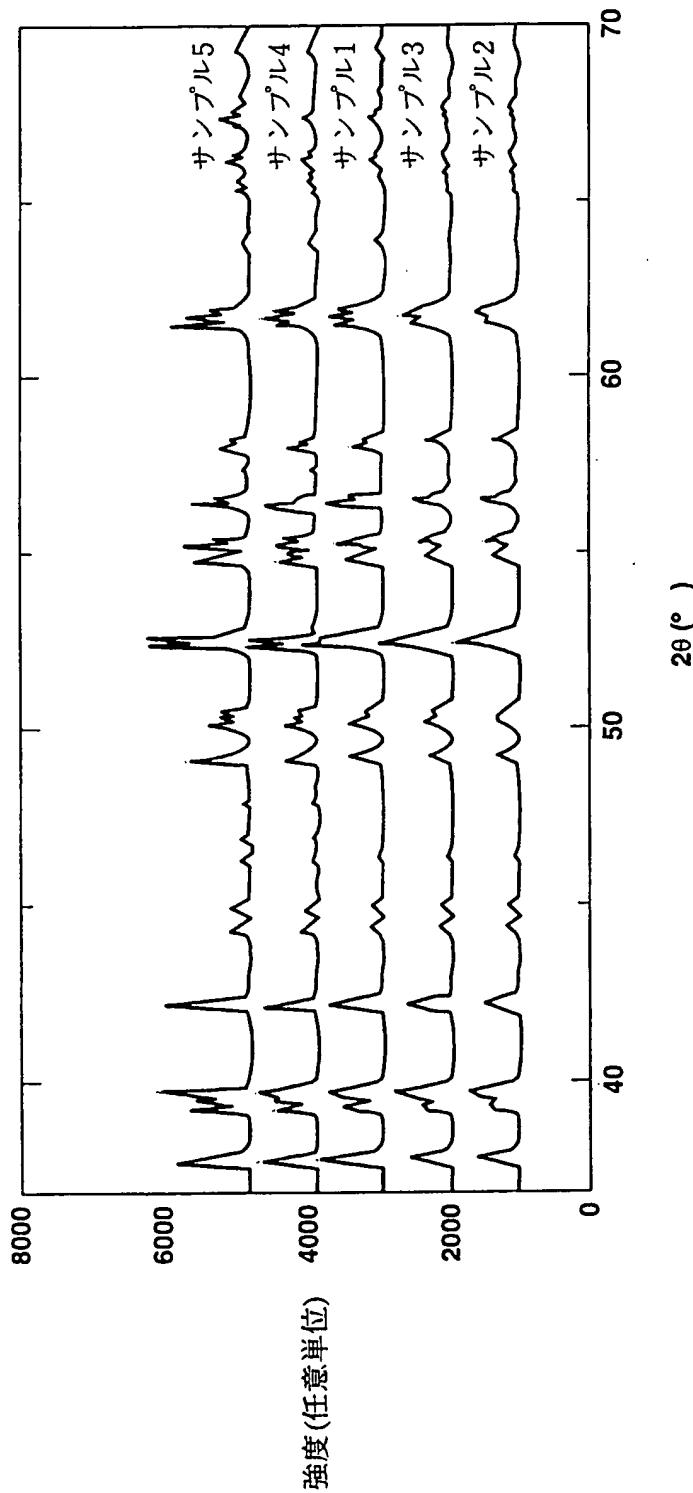


FIG.2

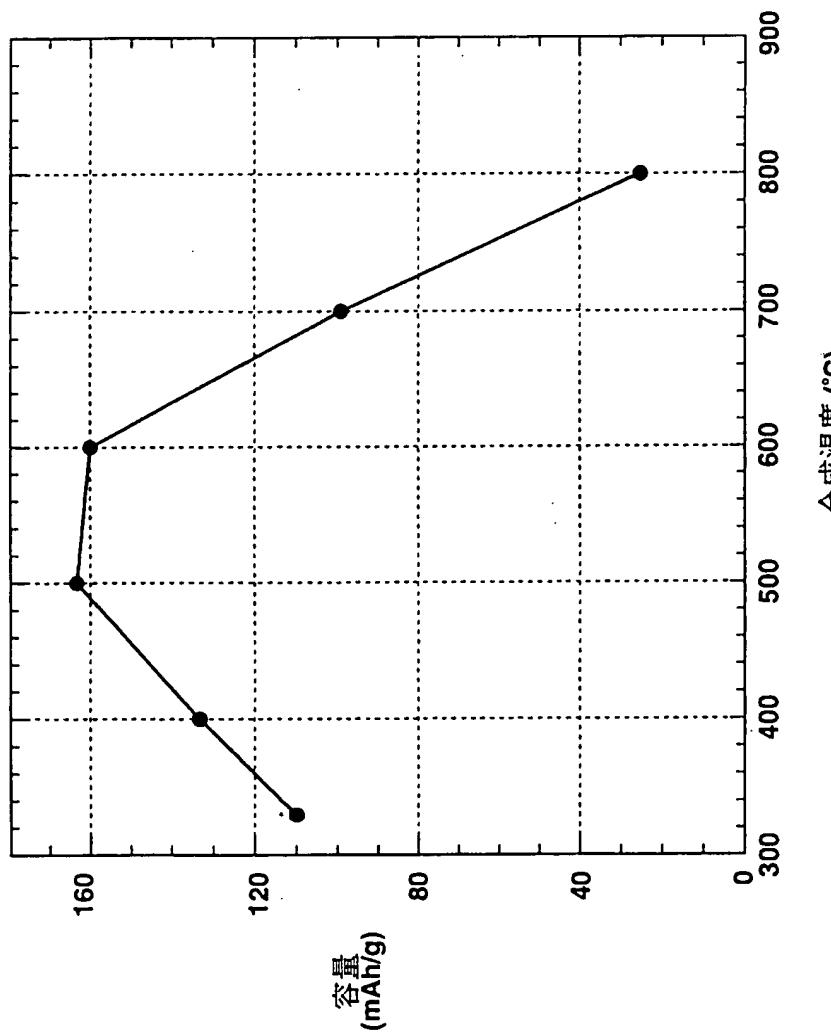


FIG.3

4/27

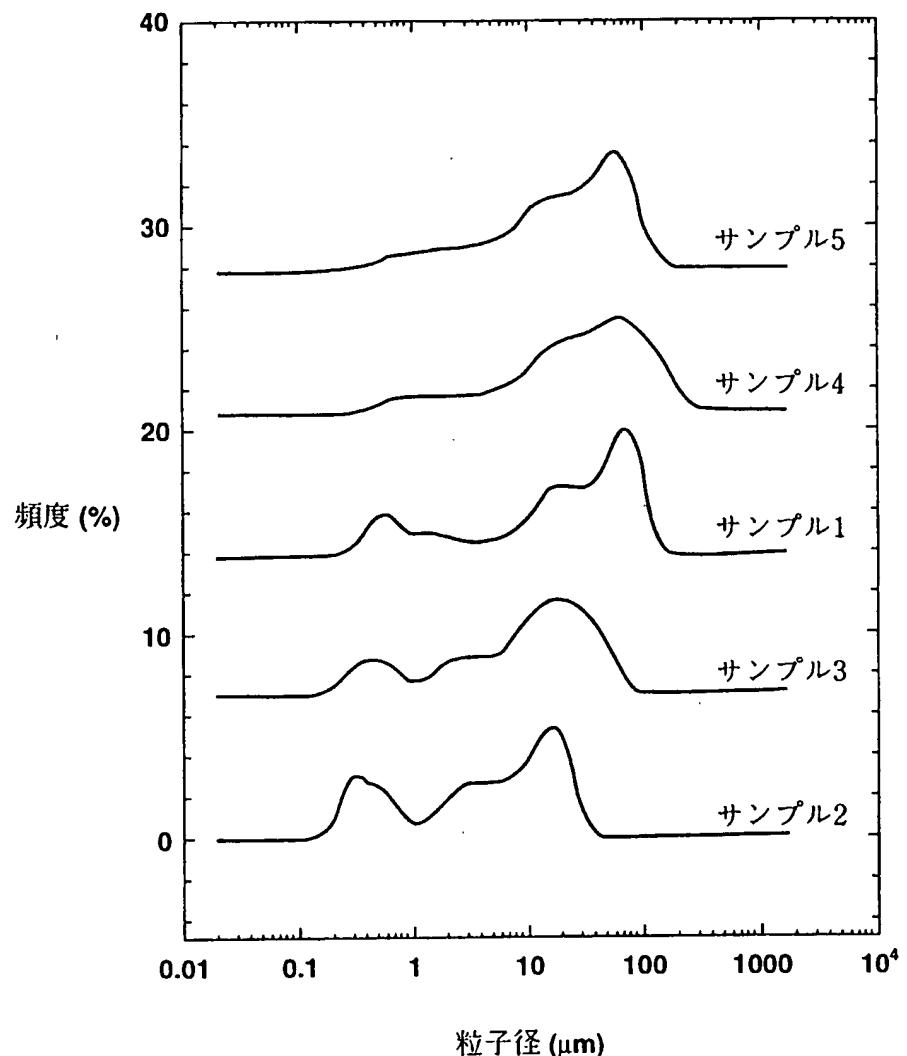


FIG.4

5/27

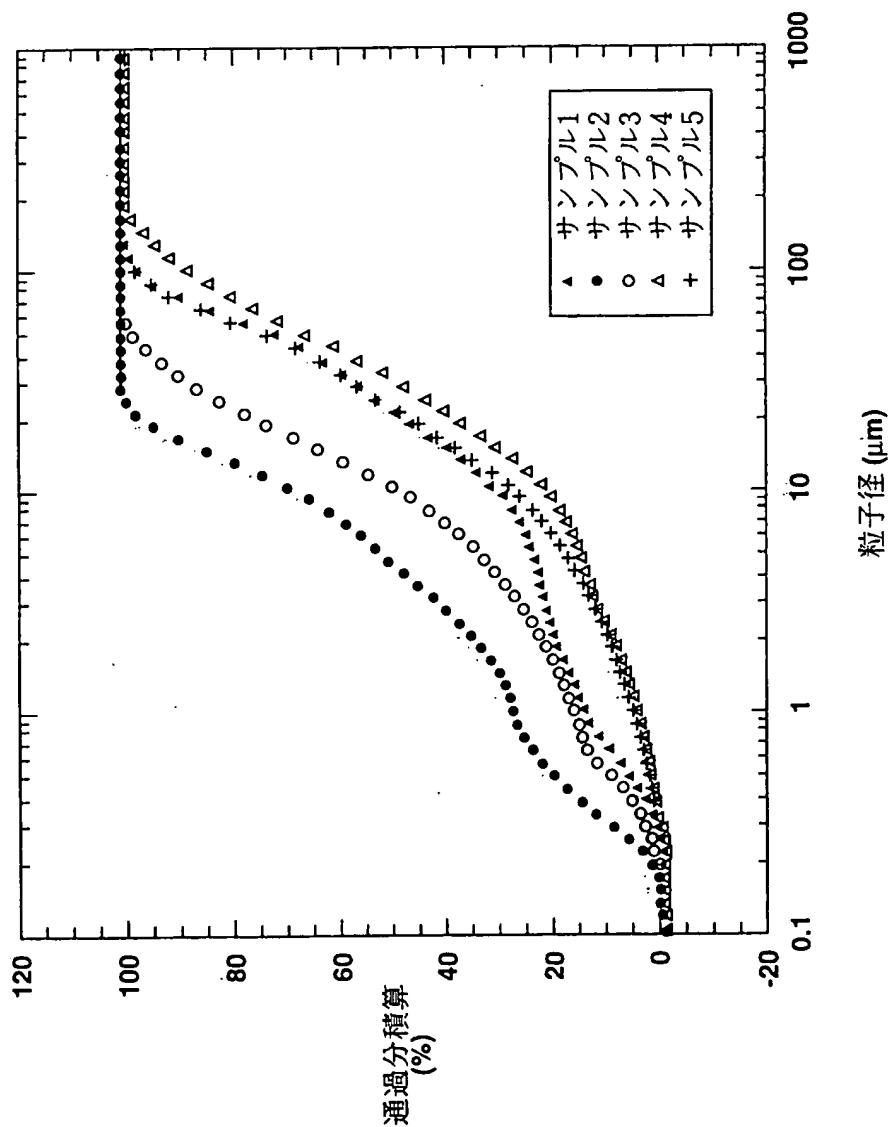


FIG.5

6/27

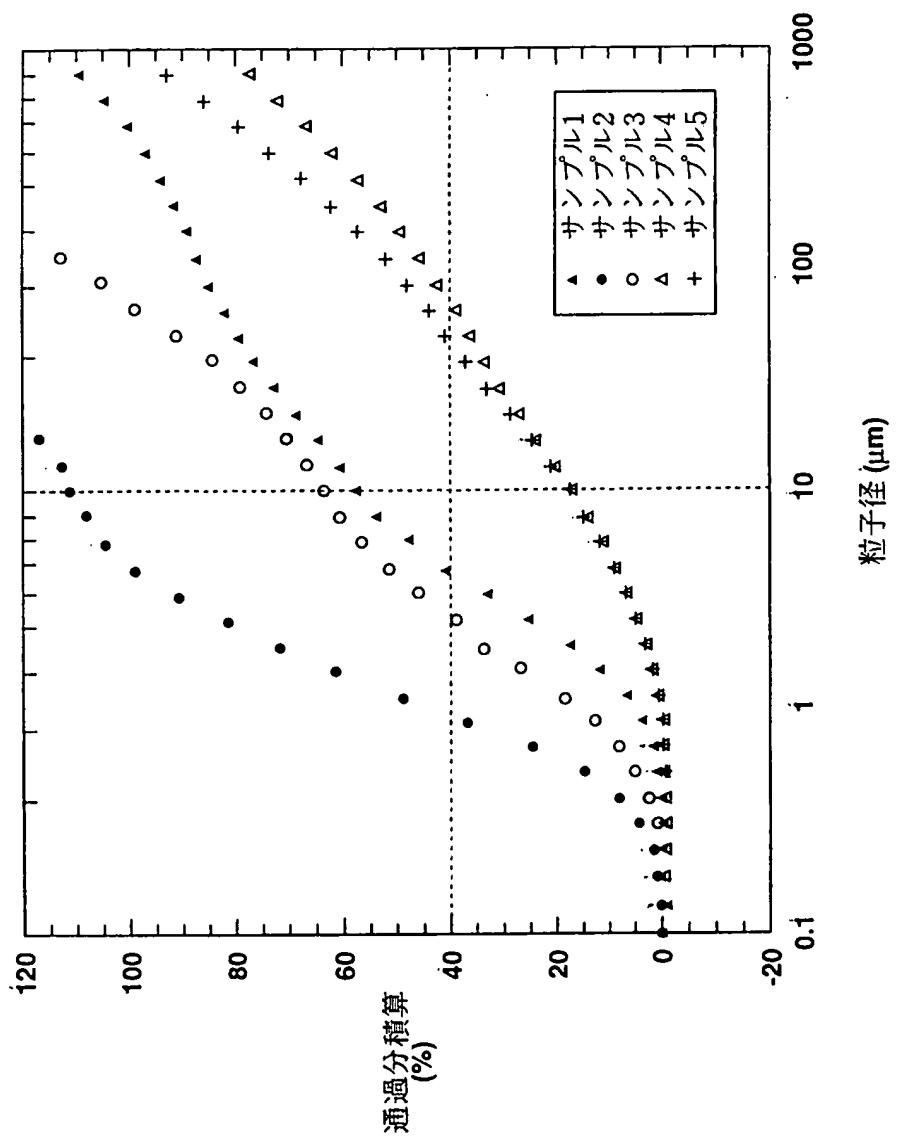


FIG.6

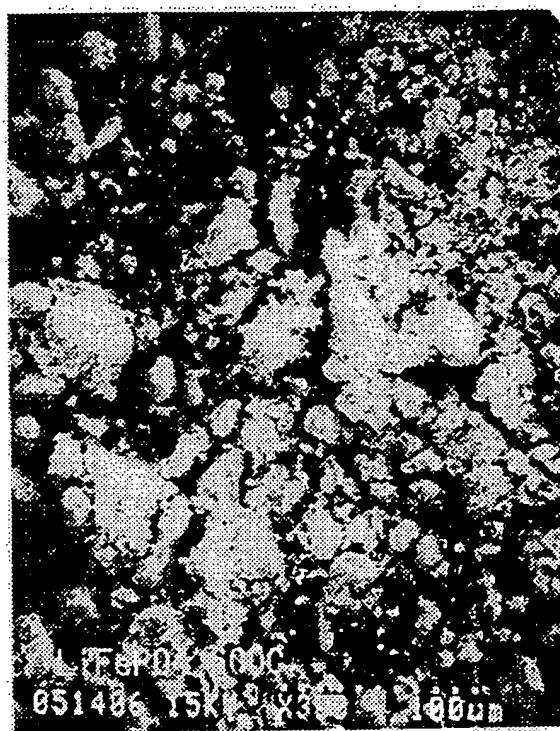
7/27



100 $\mu$ m

**FIG.7**

8/27



100 $\mu$ m

**FIG.8**

9/27



100 $\mu$ m

**FIG.9**

10/27

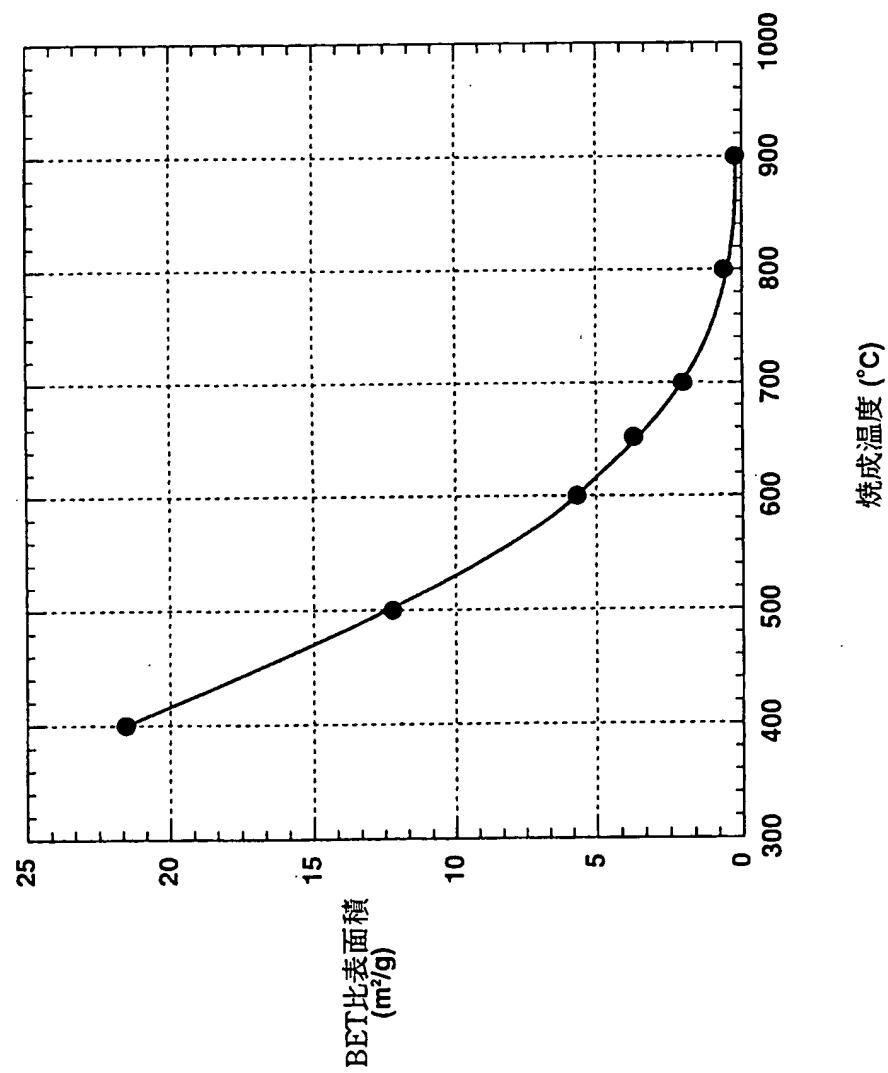


FIG.10

11/27

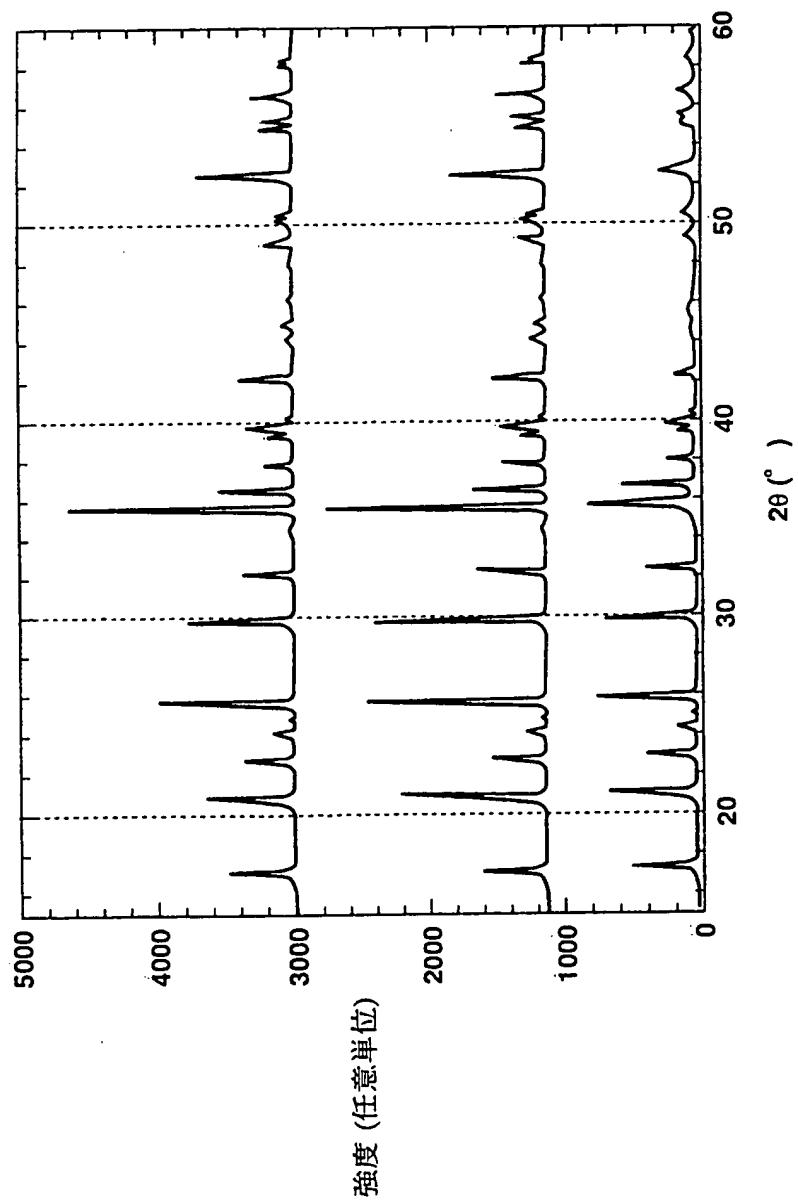


FIG.11

12/27

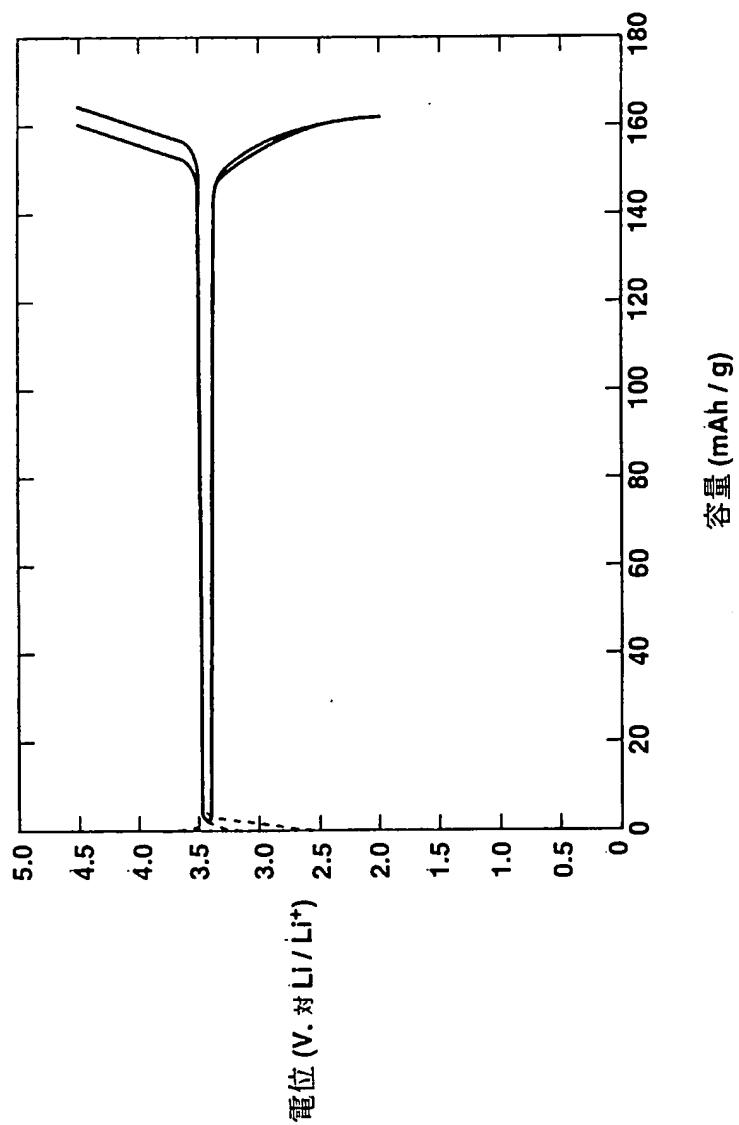


FIG.12

13/27

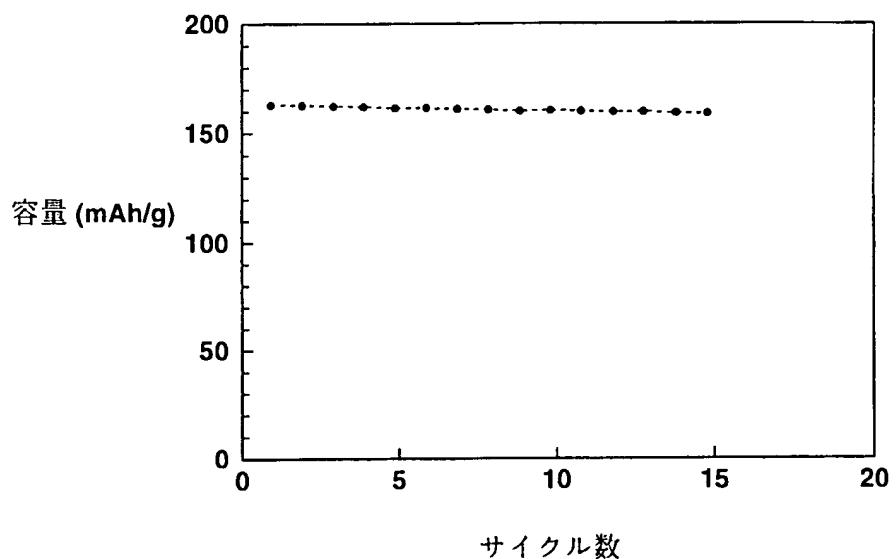


FIG.13

14/27

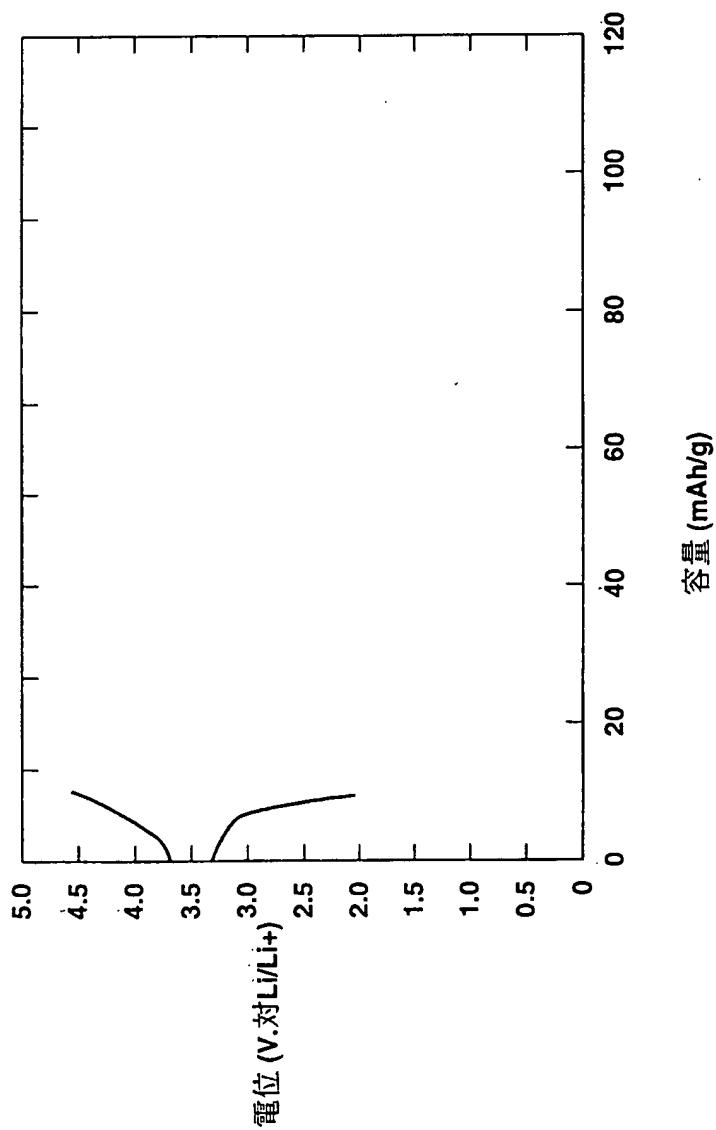


FIG.14

15/27

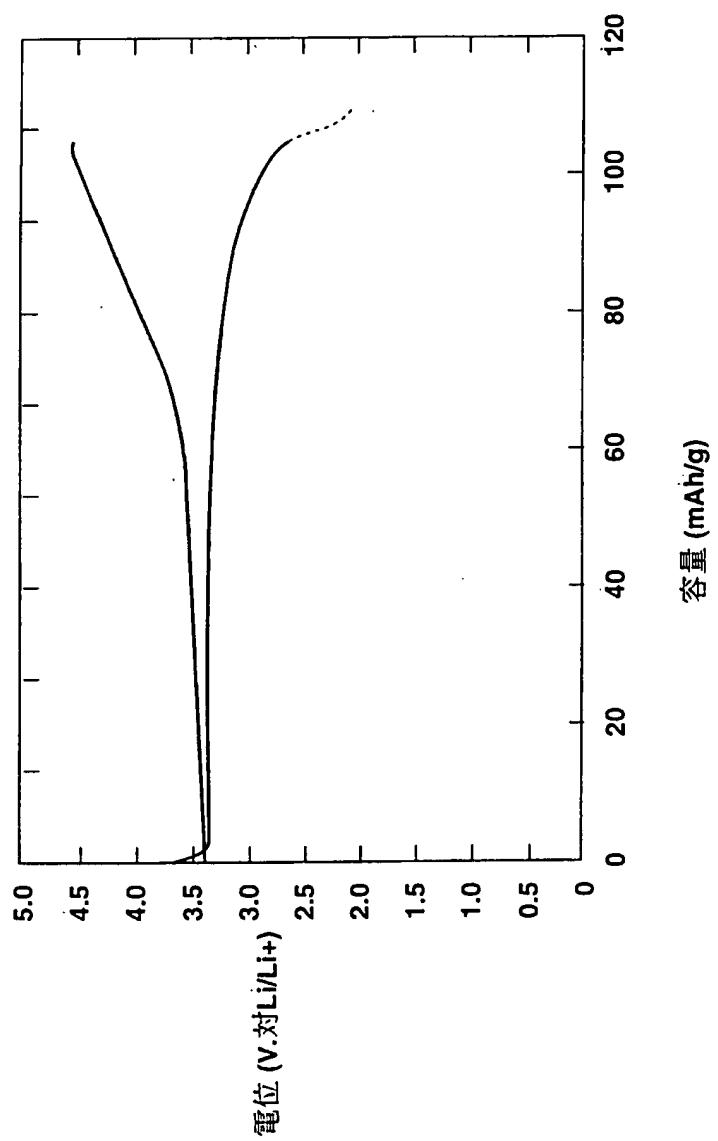


FIG.15

16/27

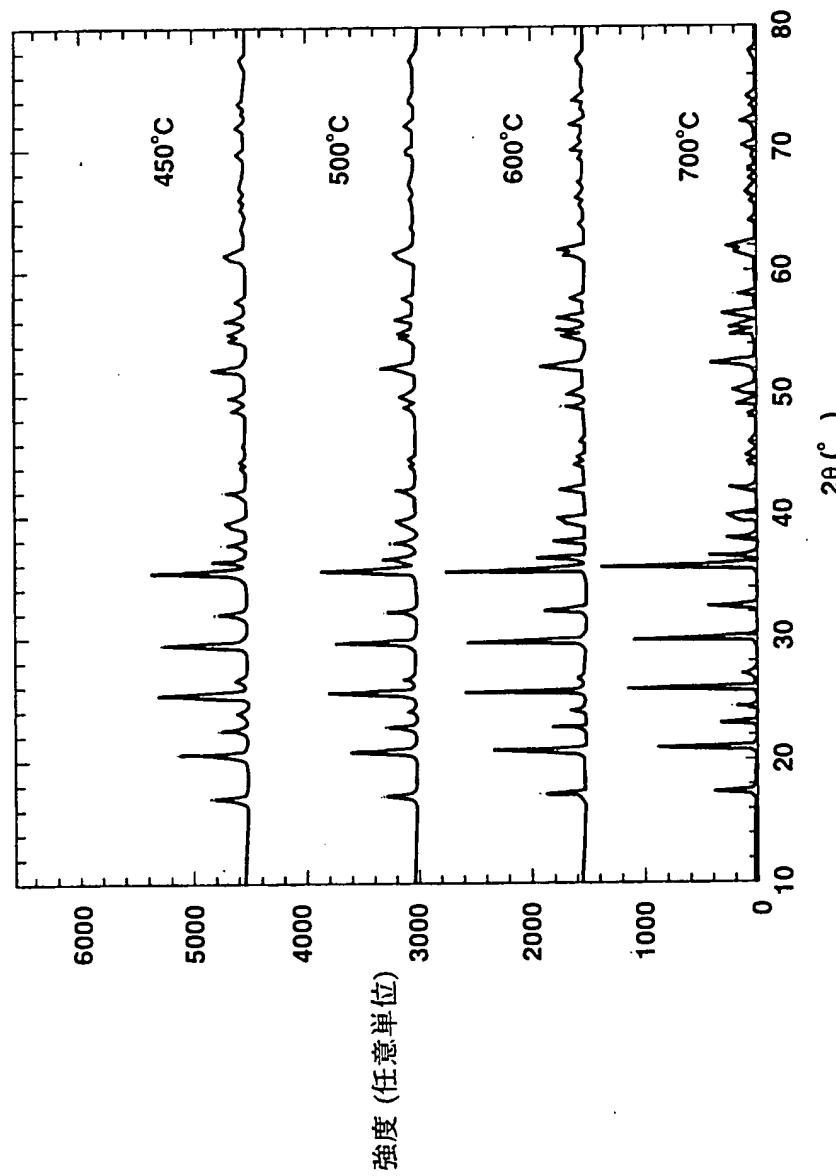


FIG.16

17/27

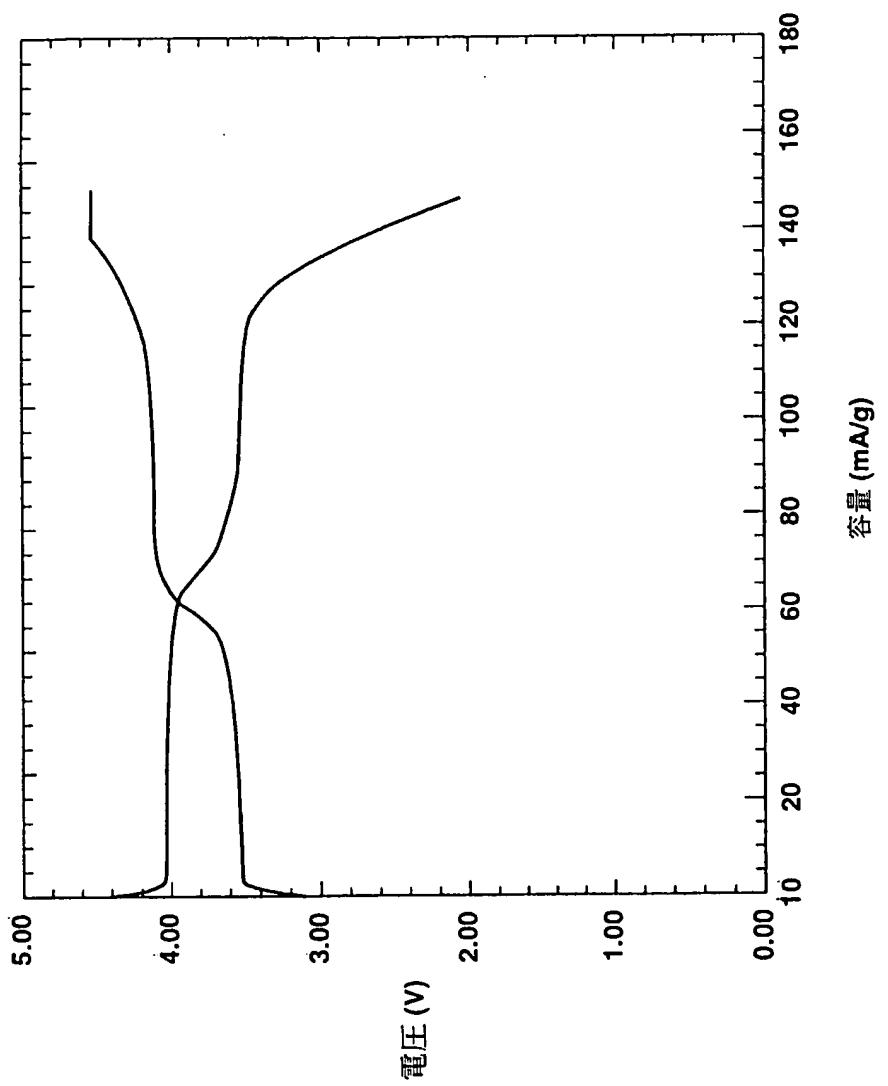


FIG.17

18/27

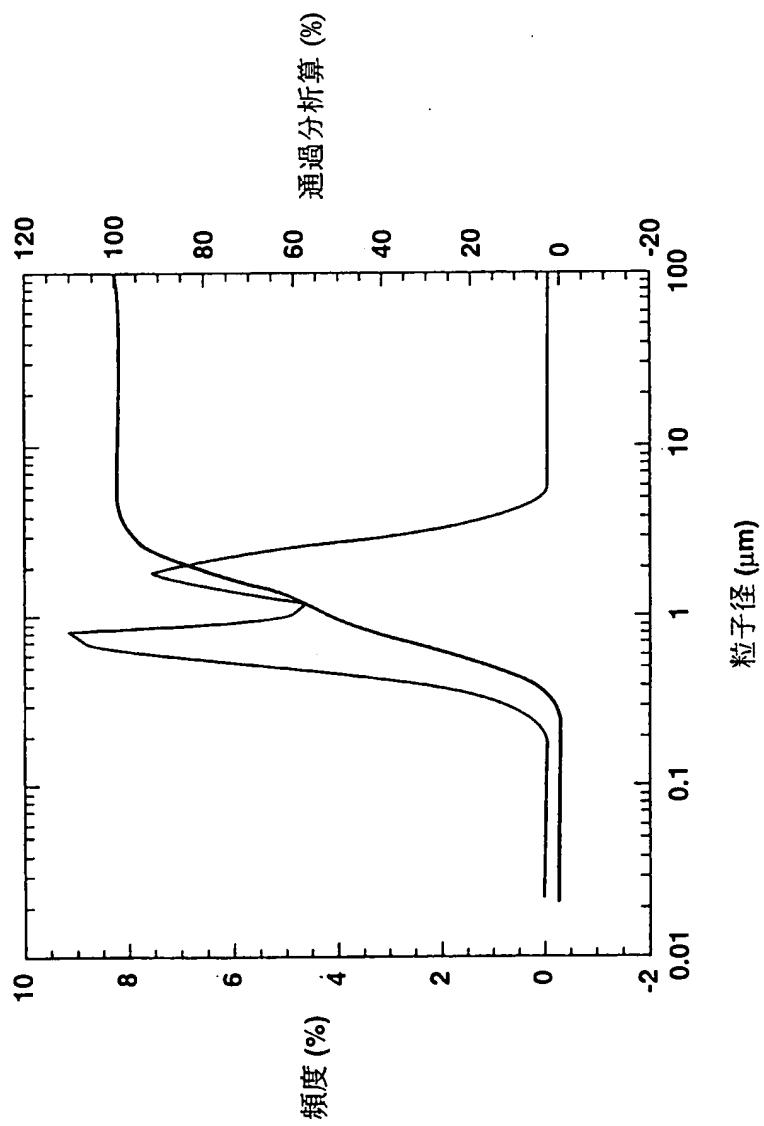


FIG.18

19/27

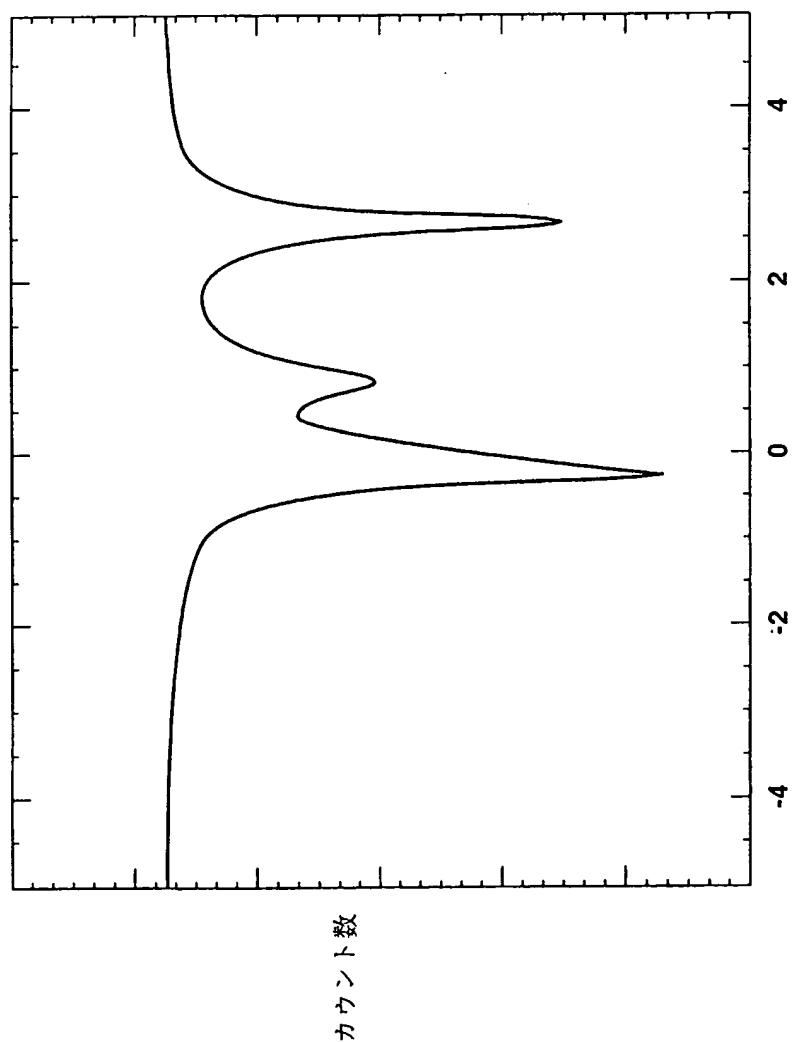


FIG. 19

20/27

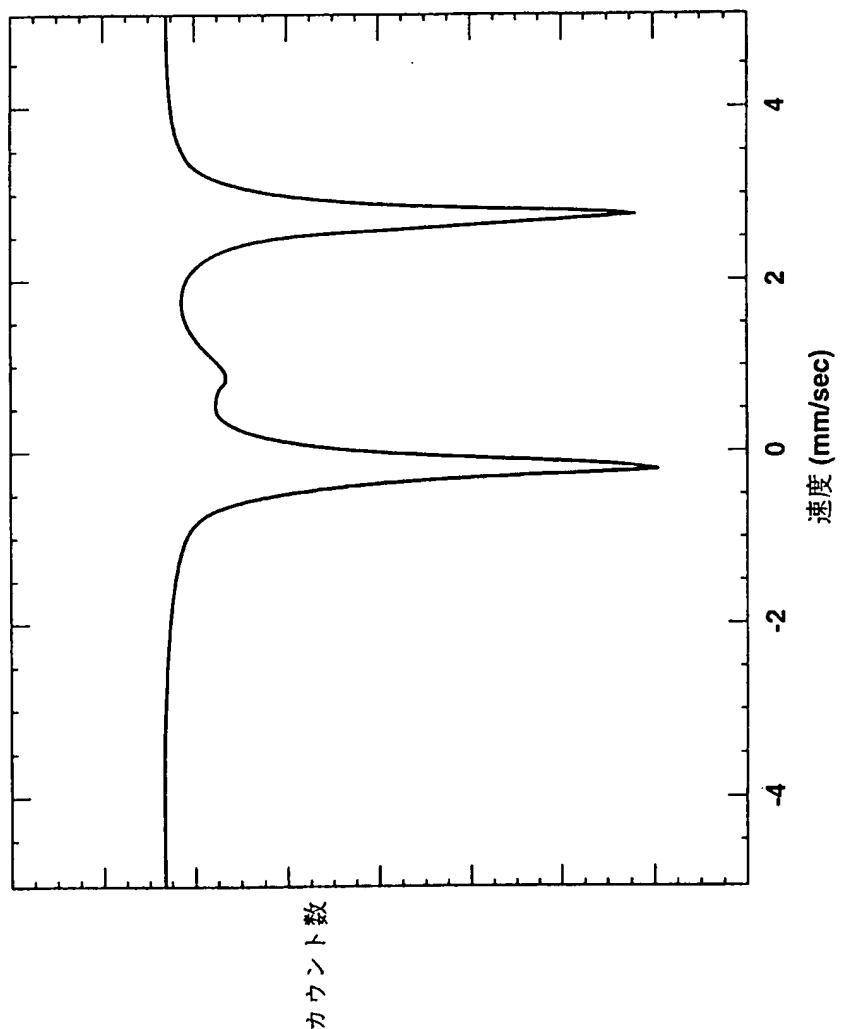


FIG.20

21/27

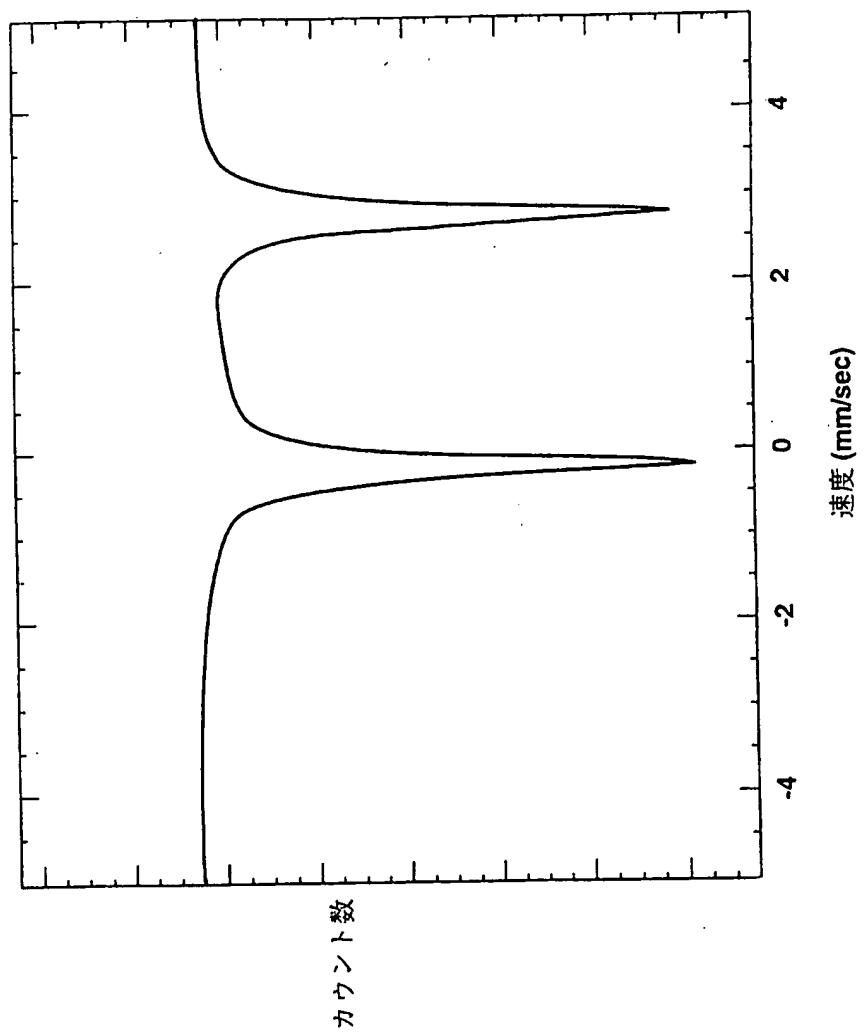


FIG.21

22/27

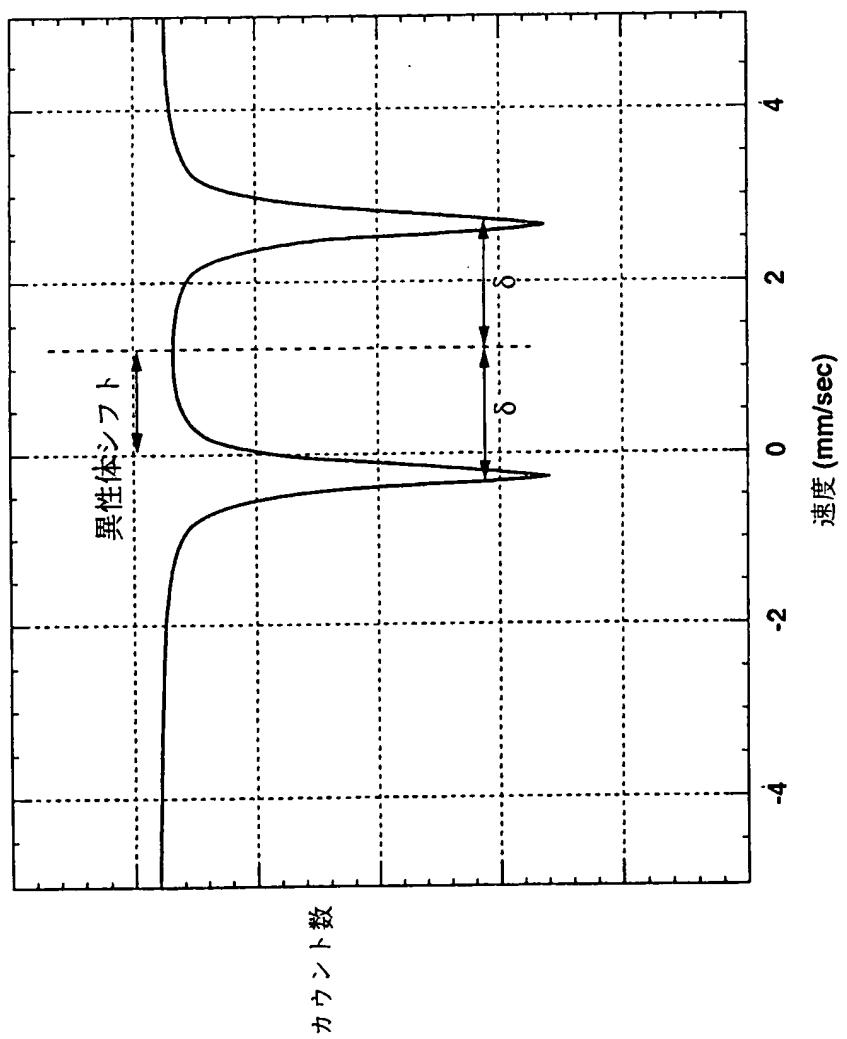


FIG.22

23/27

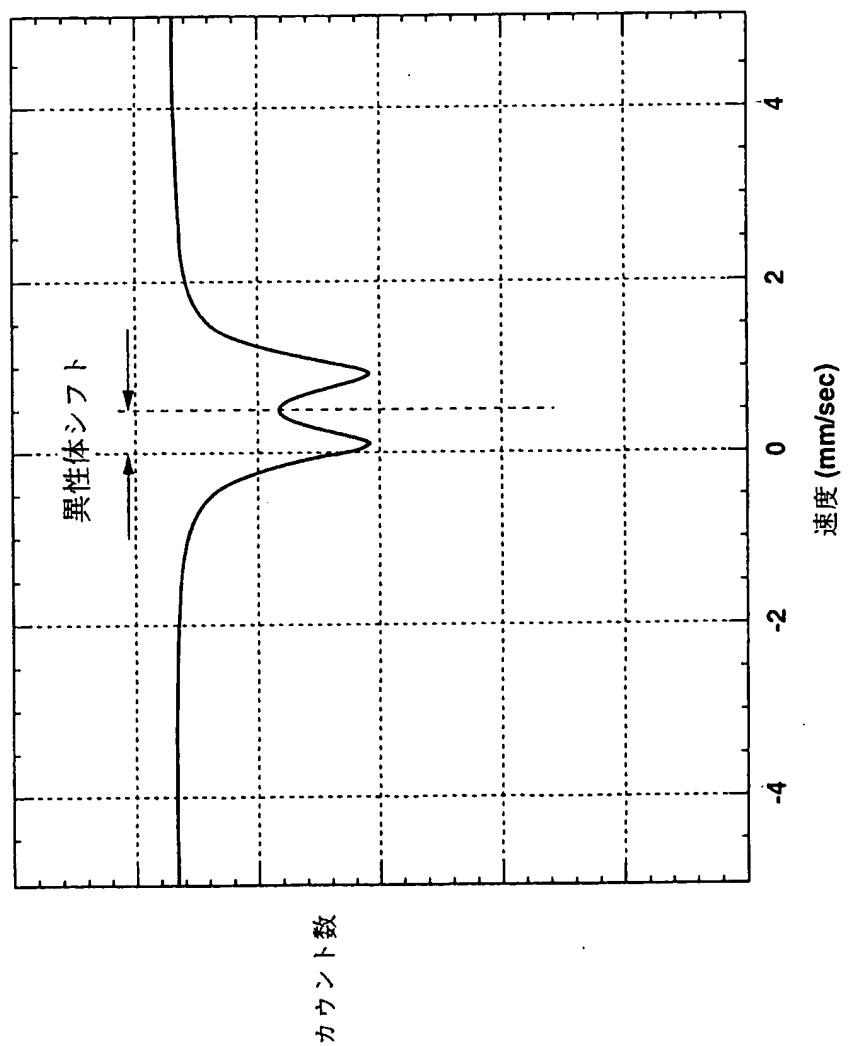


FIG.23

24/27

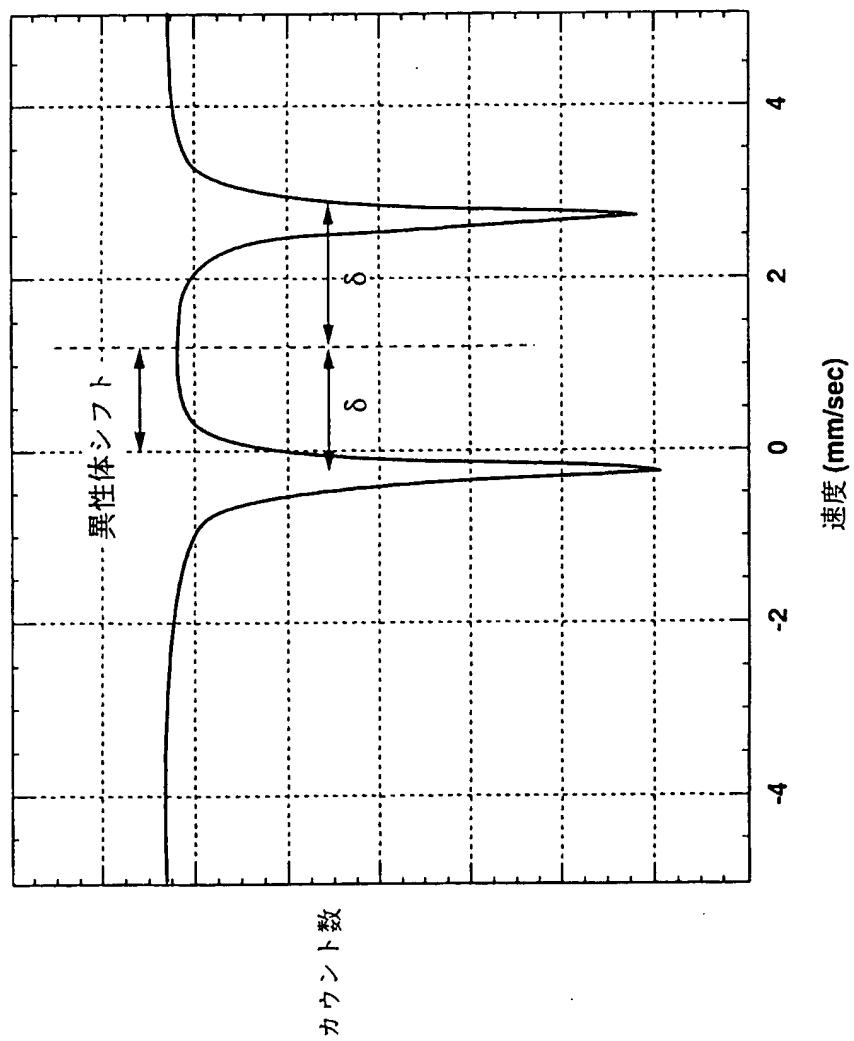


FIG.24

25/27

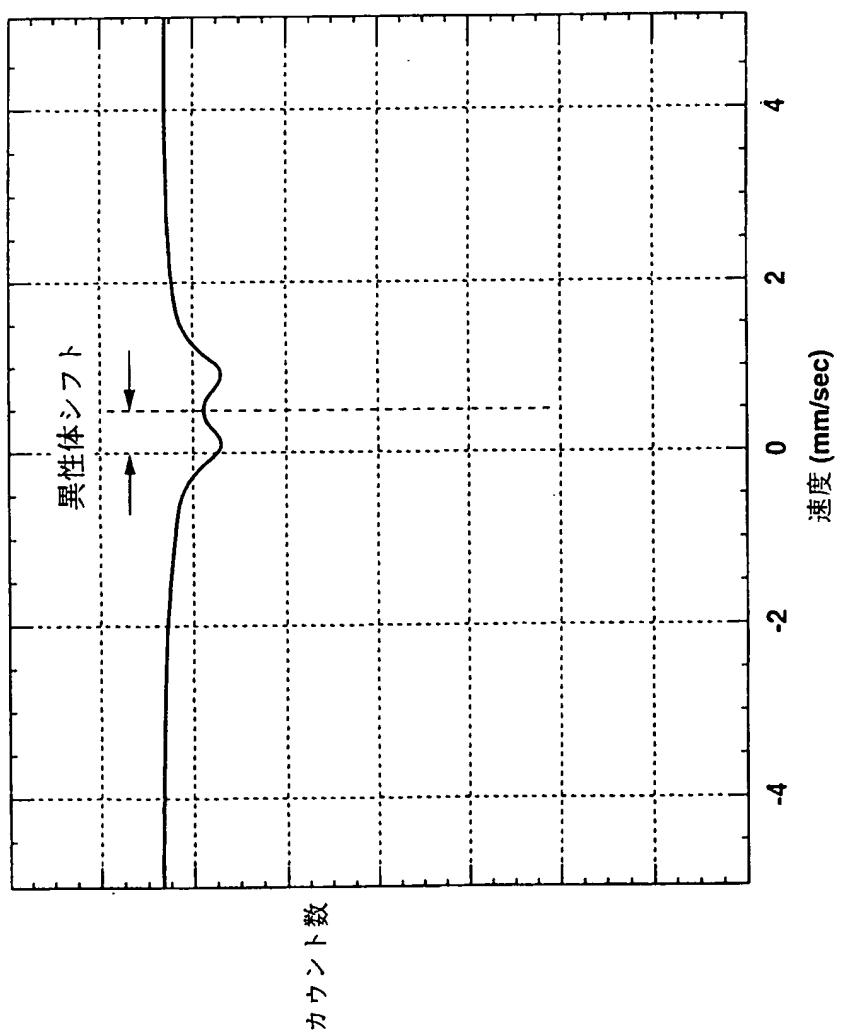


FIG.25

26/27

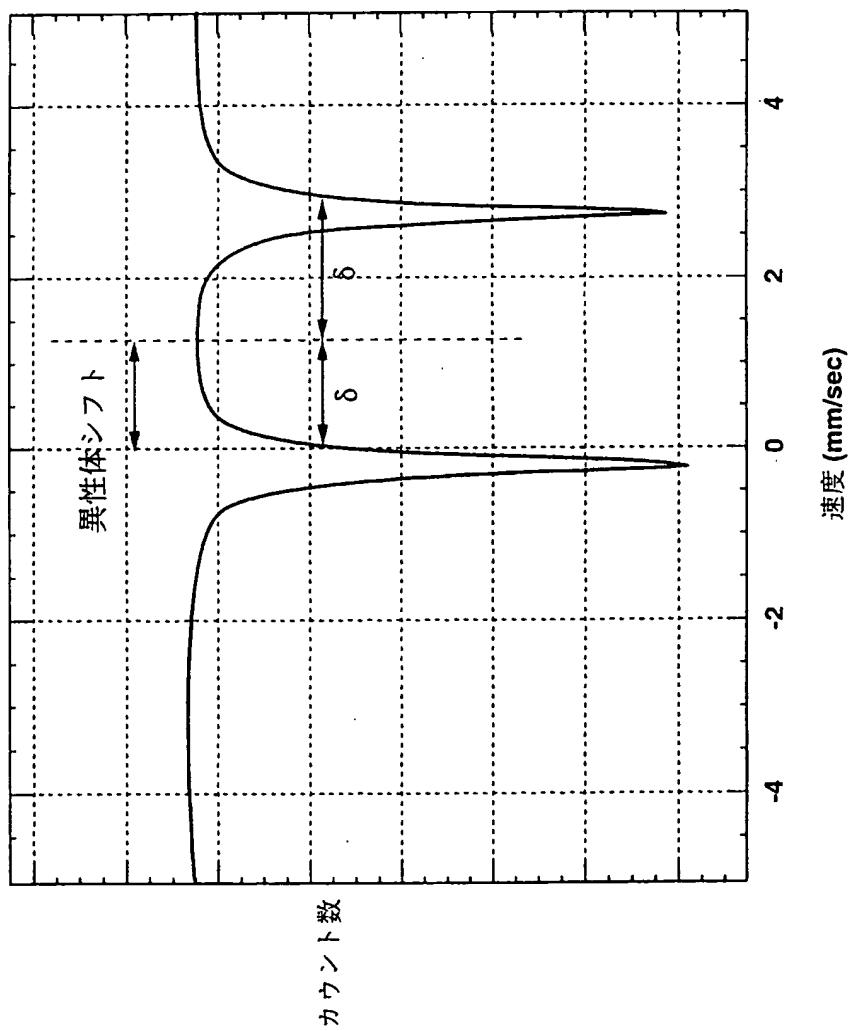


FIG.26

27/27

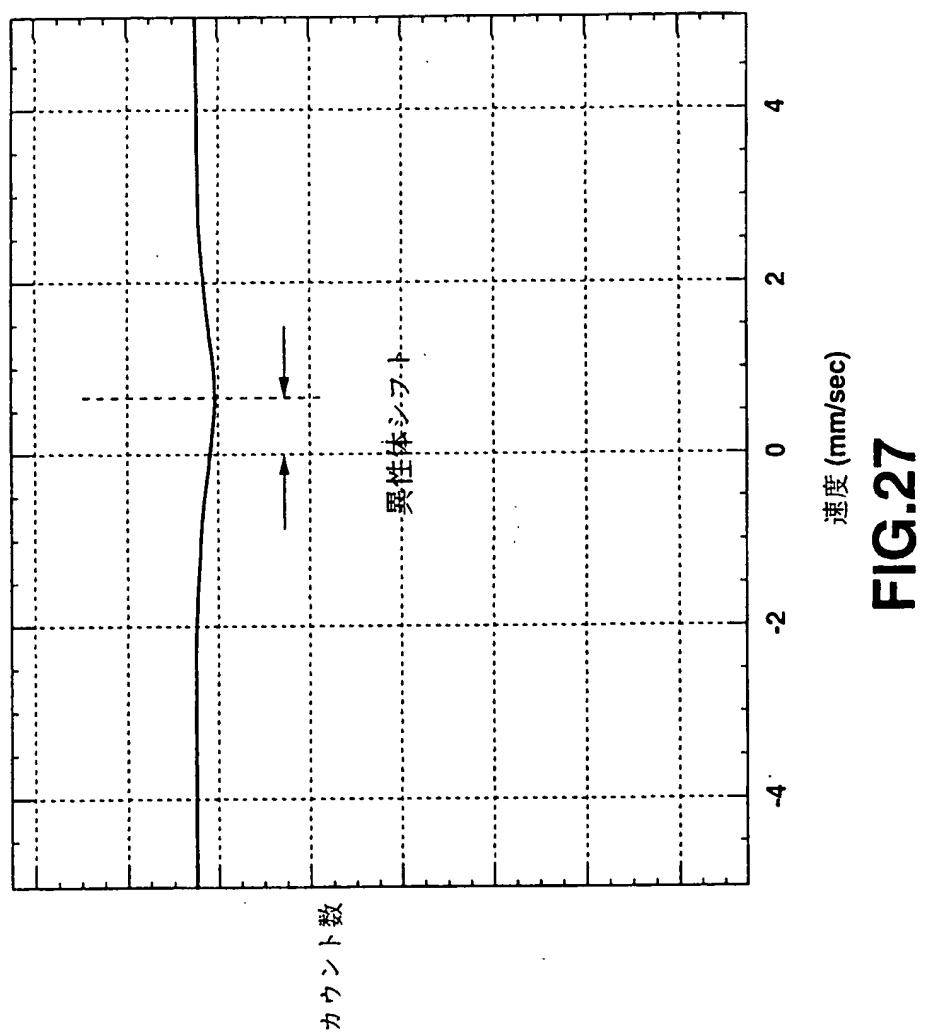


FIG.27

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP00/01916

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/58, H01M10/40, C01B25/45

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/02, 4/04, 4/36-4/62, 10/36-10/40, C01B25/45

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JICST

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 10-312789, A (YUASA CORPORATION), 24 November, 1998 (24.11.98), Claims 1, 4, 5 (Family: none)	1-4, 7-10 5, 6, 11-15
Y A	JP, 9-134724, A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>), 20 May, 1997 (20.05.97), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-3, 7-9 4-6, 10-15
Y	JP, 9-82312, A (Canon Inc.), 28 March, 1997 (28.03.97), Claims 1 to 3 & CA, 2184792, A	1-4, 7-10
A	JP, 6-283207, A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>), 07 October, 1994 (07.10.94) (Family: none)	1-15
A	JP, 9-171827, A (Sony Corporation), 30 June, 1997 (30.06.97) (Family: none)	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 07 June, 2000 (07.06.00)	Date of mailing of the international search report 20 June, 2000 (20.06.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/01916

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01M4/58, H01M10/40, C01B25/45

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01M4/02, 4/04, 4/36-4/62, 10/36-10/40, C01B25/45

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 10-312789, A(株式会社ユアサコーポレーション), 24. 11月. 1998 (24. 11. 98), 請求項1, 4, 5 (ファミリーなし)	1-4, 7-10 5, 6, 11-15
Y A	JP, 9-134724, A(日本電信電話株式会社), 20. 5月. 1997(20. 05. 97), 請求項1-3 (ファミリーなし)	1-3, 7-9 4-6, 10-15
Y	JP, 9-82312, A(キャノン株式会社), 28. 3月. 1997(28. 03. 97), 請求項1-3 &CA, 2184792, A	1-4, 7-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 07. 06. 00

国際調査報告の発送日 20. 06. 00

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 高木 正博

4 X 9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/01916

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP, 6-283207, A(日本電信電話株式会社), 07. 10月. 1994 (07. 10. 94) (ファミリーなし)	1-15
A	JP, 9-171827, A(ソニー株式会社), 30. 6月. 1997 (30. 06. 97) (ファミリーなし)	1-15